

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

KLEBSON DA CRUZ SILVA

ESTUDO DE ESCOAMENTO REATIVO EM ROCHAS CARBONÁTICAS:  
ESTUDO DO EFEITO DA PRESSÃO E DA SALINIDADE DO FLUIDO

CURITIBA

2021

KLEBSON DA CRUZ SILVA

ESTUDO DE ESCOAMENTO REATIVO EM ROCHAS CARBONÁTICAS:  
ESTUDO DO EFEITO DA PRESSÃO E DA SALINIDADE DO FLUIDO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Junior

Coorientador: Prof. Dr. Leonardo Fadel Cury

CURITIBA

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

S586e Silva, Klebson da Cruz  
Estudo de escoamento reativo em rochas carbonáticas [recurso eletrônico] : estudo do efeito da pressão e da salinidade do fluido / Klebson da Cruz Silva. – Curitiba, 2021.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, 2021.

Orientador: Luiz Fernando de Lima Luz Junior.  
Coorientador: Leonardo Fadel Cury.

1. Rochas carbonáticas. 2. Porosidade. 3. Reatividade (Química). 4. Diagênese. 5. Salinidade.  
I. Universidade Federal do Paraná. II. Luz Junior, Luiz Fernando de Lima. III. Cury, Leonardo Fadel. IV. Título.

CDD: 552.58

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA QUÍMICA  
- 40001016056P9

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **KLEBSON DA CRUZ SILVA** intitulada: **ESTUDO DE ESCOAMENTO REATIVO EM ROCHAS CARBONÁTICAS: ESTUDO DO EFEITO DA PRESSÃO E DA SALINIDADE DO FLUIDO**, sob orientação do Prof. Dr. LUIZ FERNANDO DE LIMA LUZ JUNIOR, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Março de 2021.

Assinatura Eletrônica

30/03/2021 16:20:53.0

LUIZ FERNANDO DE LIMA LUZ JUNIOR

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

30/03/2021 16:54:02.0

NATHALY LOPES ARCHILHA

Avaliador Externo (CENTRO NACIONAL DE PESQUISA EM ENERGIA E MATERIAIS )

Assinatura Eletrônica

30/03/2021 16:10:11.0

MARCELO KAMINSKI LENZI

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

---

Rua Cel. Francisco Heráclito dos Santos, s/nº - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-980 - Tel: (41) 3361-3590 - E-mail: [ppgeq@ufpr.br](mailto:ppgeq@ufpr.br)

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 86204

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 86204





MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA QUÍMICA  
- 40001016056P9

**ATA Nº149**

**ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO  
GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**

No dia trinta de março de dois mil e vinte e um às 14:00 horas, na sala Microsoft Teams, Plataforma online, em função da portaria 754/2020 da Reitoria - UFPR, foram instaladas as atividades pertinentes ao rito de defesa de dissertação do mestrando **KLEBSON DA CRUZ SILVA**, intitulada: **ESTUDO DE ESCOAMENTO REATIVO EM ROCHAS CARBONÁTICAS: ESTUDO DO EFEITO DA PRESSÃO E DA SALINIDADE DO FLUIDO**, sob orientação do Prof. Dr. LUIZ FERNANDO DE LIMA LUZ JUNIOR. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: LUIZ FERNANDO DE LIMA LUZ JUNIOR (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), NATHALY LOPES ARCHILHA (CENTRO NACIONAL DE PESQUISA EM ENERGIA E MATERIAIS), MARCELO KAMINSKI LENZI (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ). A presidência iniciou os ritos definidos pelo Colegiado do Programa e, após exarados os pareceres dos membros do comitê examinador e da respectiva contra argumentação, ocorreu a leitura do parecer final da banca examinadora, que decidiu pela APROVAÇÃO. Este resultado deverá ser homologado pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais definidos pelo programa. A outorga de título de mestre está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, LUIZ FERNANDO DE LIMA LUZ JUNIOR, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos demais membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 30 de Março de 2021.

Assinatura Eletrônica

30/03/2021 16:20:53.0

LUIZ FERNANDO DE LIMA LUZ JUNIOR

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

30/03/2021 16:54:02.0

NATHALY LOPES ARCHILHA

Avaliador Externo (CENTRO NACIONAL DE PESQUISA EM ENERGIA E MATERIAIS)

Assinatura Eletrônica

30/03/2021 16:10:11.0

MARCELO KAMINSKI LENZI

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Rua Cel. Francisco Heráclito dos Santos, s/nº - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-980 - Tel: (41) 3361-3590 - E-mail: ppgeq@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 86204

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 86204

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por colocar em meu caminho a oportunidade de participar do programa de pós-graduação em Engenharia química.

Ao meu orientador Luiz Fernando de Lima Luz Junior por todo apoio e suporte ao longo desta jornada e por ser sempre prestativo em todas as vezes que eu precisei.

Agradeço ao meu Coorientador Prof. Leonardo Fadel Cury por todo suporte e contribuição na parte geológica deste trabalho, bem como a toda equipe do LAMIR por todo apoio e ajuda fornecendo todo suporte e estrutura necessária para a realização das análises presentes neste trabalho.

A minha irmã Gleise, por ter me incentivado a iniciar a pós-graduação e ter me manter motivado ao longo dessa jornada.

A Universidade federal do Paraná e ao Programa de pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ) assim como todo corpo docente por fornecer uma educação de qualidade.

Agradeço a empresa Shell pelo apoio financeiro, o que viabilizou a conclusão deste trabalho.

A todos os meus colegas de pós-graduação que estiveram comigo ao longo de toda essa jornada, por todo apoio dado, pelas palavras de ânimo nos momentos de dificuldade.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente para que a realização deste trabalho fosse possível.

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação”.

Simone de Beauvoir

## RESUMO

As recentes descobertas de grandes acumulações de CO<sub>2</sub> nas bacias do pré-sal, e o desafio de descartar esse gás de acordo com as normas ambientais, impulsionam as pesquisas sobre utilização de CO<sub>2</sub> para finalidades de recuperação avançada por WAG (*Water Alternating Gas*) ou aprisionamento geológico de CO<sub>2</sub> (CCS) em rochas carbonáticas. A técnica WAG é uma das demais técnicas de recuperação avançada, e consiste na injeção de água e dióxido de carbono com o objetivo de alterar as propriedades petrofísicas da rocha, devido aos fenômenos reativos. Esses fenômenos podem ser de precipitação e/ou dissolução. Todavia os fenômenos reativos em rochas carbonáticas ainda não são completamente entendidos. Sendo assim, o objetivo desse trabalho é investigar experimentalmente os fenômenos gerados a partir do escoamento de fluido reativo, em dois tipos de rochas carbonáticas, uma que não passou por diagênese e uma que passou por processos diagenéticos, análogas aos carbonatos encontrados no pré-sal. Utilizou-se uma amostra que não passou pelos processos diagenéticos, proveniente da Patagonia chilena (TP3 C Base) que se formou em um contexto geológico similar ao contexto geológico de formação dos carbonatos do pré-sal. Além disso, utilizou-se outra amostra, que passou por processos diagenéticos, proveniente do poço Fragata localizado na bacia de Campos (6-DEV-18PA-RJS 5099.280). Durante os ensaios foram alterados parâmetros como pressão e salinidade do fluido de injeção. Antes e após o escoamento, as amostras foram caracterizadas morfologicamente por microtomografia computadorizada de raios X (micro-CT), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS), com o objetivo de obter informações sobre as alterações físicas e químicas nas amostras entre os escoamentos. Além disso, também foram feitas análises de fluido por pH e ICP-OES. Os ensaios foram conduzidos em um reator de fluxo contínuo a uma vazão de 1 mL/min e 60 °C de temperatura. Os resultados demonstraram alterações nas amostras, a partir da variação dos parâmetros de escoamento. Através dos estudos, demonstrou-se que além dos fenômenos de dissolução e precipitação, a migração de grãos durante o escoamento causou alterações na estrutura das amostras. Os ensaios demonstraram que a salinidade é um parâmetro importante quando se trata de escoamento reativo, aumentando a porosidade em 4,79% na Amostra TP3 C- Base. Já a amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 demonstrou maior estabilidade mineral e menor dissolução. Para essa amostra, o maior aumento na porosidade foi de 0,17%. Os ensaios experimentais de escoamento reativo com as fácies carbonáticas utilizadas neste trabalho são importantes, pois fornecem informações que podem ser aplicadas no entendimento dos fenômenos reativos que podem ocorrer nos carbonatos do pré-sal. Os dados podem ser utilizados para o desenvolvimento de modelos matemáticos que simulem o transporte reativo nesses tipos de rochas para fins de CCS, WAG, ou até mesmo entender o impacto que os fenômenos diagenéticos, sob baixa temperatura e pressão, tiveram sobre a qualidade desses reservatórios.

Palavras chaves: Rochas carbonáticas. Porosidade. Escoamento reativo. Diagênese. Microtomografia Computadorizada de Raios X. Salinidade.

## ABSTRACT

The recent discoveries of huge accumulations of CO<sub>2</sub> in the pre-salt basins, and the challenge of the disposal of this gas according to the environmental regulations, stimulate researches on the use of CO<sub>2</sub> for Enhanced Oil Recovery by WAG (Water Alternating Gas) or CO<sub>2</sub> geological trapping (CCS) in carbonate rocks. The WAG technique is one of many Enhanced Oil Recovery techniques, and consists of the injection of water and carbon dioxide in order to change the petrophysical properties in the rock, due to the reactive phenomena. These phenomena could be precipitation and / or dissolution. However, those reactions in carbonate rocks are not yet fully understood. Thus, the aim of this work is to investigate experimentally the reactions generated from the flow of reactive fluid in two types of carbonate rocks, one that hasn't been through any diagenetic process and one that has been through diagenetic processes, samples that fit as analogues to those carbonates found in the pre-salt region. A sample that hasn't been through diagenesis from Chilean Patagonia (TP3 C Base) was used. This sample was generated in a geological context similar to the geological context of formation of the pre-salt carbonates. In addition, another sample was used, a sample that has been through the diagenetic processes, from the Fragata well located in the Campos basin (6-DEV-18PA-RJS 5099.280). During the tests, parameters such as pressure and salinity of the injection fluid were changed. Before and after the flow, the samples were morphologically characterized by X-ray computed microtomography (microCT), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM-EDS) in order to obtain information about the physical and chemical changes in the samples between tests. In addition, the reactive fluids were analyzed by pH and ICP-OES. The tests were conducted in a continuous flow reactor at a flow rate of 1 mL / min and 60 °C temperature. The results showed changes in the samples, caused by the variation of the parameters. In this work, it was demonstrated that, in addition to the dissolution and precipitation reactions, the migration of fine grains during the test caused changes in the structure of the samples. The tests showed that salinity is an important parameter when it comes to reactive flow, increasing the porosity by 4.79% in the TP3 C-Base Sample. The sample 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 showed higher mineral stability and less dissolution. For this sample, the highest increase in porosity was 0.17%. The experimental tests of reactive flow in the carbonate facies used in this work are important, since they provide information that can be applied to understand the reactive reactions that can occur in the pre-salt carbonates. The data can be used for the development of mathematical models that simulate the reactive transport in these types of rocks for the purposes of CCS, WAG, or even to understand what were the impacts that the diagenetic processes, that occurred at the low temperature and pressure, had over the reservoir's quality.

Key words: Carbonate rocks. Porosity. Reactive flow. Diagenesis. X-ray microtomography. Salinity.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Diagrama composicional carbonático.....	21
FIGURA 2. Intervalo de temperatura e profundidade dos processos diagenéticos.....	26
FIGURA 3 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra utilizada pelos autores. (a) amostra antes do escoamento e (b) do escoamento reativo com a precipitação de asfaltenos .....	31
FIGURA 4 - Dissolução e injeção dos fluidos. a) imagem tridimensional da amostra antes de qualquer injeção b) corte transversal bidimensional perto da saída antes de qualquer injeção c) a mesma região após a dissolução d) a mesma região após a sequência de injeção de solução aquosa e óleo e) corte transversal bidimensional perto da entrada antes de qualquer injeção f) mesma região após a dissolução g) mesma região após a sequência de injeção de solução aquosa e óleo .....	32
FIGURA 5 - Fluxograma do estudo de escoamento reativo.....	37
FIGURA 6 - Amostra TP3 C-Base proveniente de um afloramento na Patagônia chilena .....	40
FIGURA 7 - Amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 proveniente da Bacia de Campos.....	41
FIGURA 8 - Coluna de absorção recheada com anéis de <i>raschig</i> .....	42
FIGURA 9 - Fluxograma do processo de preparação de solução reativa. ...	42
FIGURA 10 - Microtomógrafo modelo <i>Skyscan</i> 1172 .....	44
FIGURA 11 - Condições para difração de raios X. ....	46
FIGURA 12 - Representação do sistema de escoamento reativo.....	47
FIGURA 13 - Visa explodida do reator.....	47
FIGURA 15 - Corte transversal do reator fechado.....	48
FIGURA 16 - Etapas das análises .....	48
FIGURA 17 - Etapas do tratamento de imagem de microtomografia: A) Imagem de tomografia sem tratamento antes da reconstrução b) fatia da microtomografia após a reconstrução c) Definição do ROI d) Fatia de microtomografia após a segmentação .....	52
FIGURA 18 - Procedimento para escolha do valor de <i>threshold</i> apropriado. A) Imagem original ampliada em 40x b) imagem binarizada com um valor de <i>threshold</i> inapropriado sobreposta com a imagem original c) Imagem binarizada com um valor de <i>threshold</i> apropriado sobreposta com a imagem original. ....	53
FIGURA 19 - Amostra dentro da câmara do microtomógrafo .....	54
FIGURA 20. Metodologia de contagem do MIL. ....	57

FIGURA 21. Representação do modelo elipsoide para o cálculo do grau de anisotropia. ....	57
FIGURA 22. Etapa das análises com a amostra TP3 C Base .....	60
FIGURA 23 - MEV-EDS da Amostra TP3 C- Base antes de qualquer escoamento a) imagem da superfície. B) Análise de EDS da superfície ....	65
FIGURA 24 - MEV-EDS da Amostra TP3 C- Base após o escoamento de água tipo 1 a) imagem da superfície b) Análise de EDS.....	65
FIGURA 25 - Imagem da superfície após a reação a 5 bar a) Superfície. b) Análise de EDS.....	66
FIGURA 26 - Imagem da superfície após a reação a 10 bar a) Superfície. b) Análise de EDS.....	66
FIGURA 27 - Imagem do objeto encontrado na superfície após a reação a 10 bar a) Imagem ampliada a 2000x B) análise química por EDS do objeto. ....	67
FIGURA 28 - Imagem da superfície após a reação a 25 bar a) Superfície. b) Análise de EDS.....	68
FIGURA 29 - Imagem da superfície após a reação a 50 bar a) Superfície. b) Análise de EDS.....	68
FIGURA 30 - Imagem do objeto que se depositou no poro após a reação a 25 bar a) Objeto ampliado a 2700 x b) Análise de EDS do objeto .....	69
FIGURA 31 - Imagem da superfície após a reação com a solução 2 a) Superfície. b) Análise de EDS.....	70
FIGURA 32 - Comparação da superfície ampliada em 1000x antes e depois da reação com a solução 2 a) Antes b) Depois .....	70
FIGURA 33 - Imagem em 3D de micro-CT da Amostra TP3 C - Base antes de qualquer reação .....	71
FIGURA 34 - Evolução da amostra após o escoamento com água. A) fatia antes do escoamento b) fatia depois do escoamento c) Zonas dissolvidas	72
FIGURA 35 - Evolução da amostra após o escoamento a 5 bar. A) fatia antes do escoamento b) fatia depois do escoamento c) Zonas dissolvidas	72
FIGURA 36 - Evolução da amostra após o escoamento a 10 bar. A) fatia antes do escoamento b) fatia depois do escoamento c) Zonas dissolvidas	72
FIGURA 37 - Evolução da amostra após o escoamento a 25 bar. A) fatia antes do escoamento b) fatia depois do escoamento c) Zonas dissolvidas	73
FIGURA 38 - Evolução da amostra após o escoamento a 50 bar. A) fatia antes do escoamento b) fatia depois do escoamento c) Zonas dissolvidas	73
FIGURA 39 - Evolução da amostra após o escoamento com solução 2. A) fatia antes do escoamento b) fatia depois do escoamento c) Zonas dissolvidas .....	73

FIGURA 40 - Representação do volume dissolvido após escoamentos a) com água em seguida com a solução 1 a: b) 5 bar c) 10 bar d) 25 bar e) 50 bar e então com a solução 2 a 25 bar: f) Reação com a solução 2 .....	74
FIGURA 41 - Volume de poros em relação ao diâmetro - Amostra TP3 C- Base antes dos ensaios .....	80
FIGURA 42 - Variação do volume referente ao diâmetro de poros após escoamento com água.....	80
FIGURA 43 - Variação do volume referente ao diâmetro de poros após reação a 5 bar.....	81
FIGURA 44 - Variação do volume referente ao diâmetro de poros após reação a 10 bar.....	81
FIGURA 45 - Variação do volume referente ao diâmetro de poros após reação a 25 bar.....	82
FIGURA 46 - Variação do volume referente ao diâmetro de poros após reação a 50 bar.....	82
FIGURA 47 - Variação do volume referente ao diâmetro de poros após reação com solução 2.....	83
FIGURA 48 - Análise de DRX - Difratoograma da Amostra TP3 C- Base antes das reações .....	84
FIGURA 49 - Análise de DRX - Difratoograma da Amostra TP3 C- Base após os ensaios.....	85
FIGURA 50. Etapas das análises com a amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 .....	86
FIGURA 51 - MEV-EDS da amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 antes de qualquer escoamento a) Superfície b) Análise química de EDS da superfície .....	89
FIGURA 52 - MEV-EDS da amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 antes após escoamento com água a) Superfície b) Análise química de EDS da superfície .....	90
FIGURA 53 - MEV-EDS da amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 antes após escoamento solução 1 a) Superfície b) Análise química de EDS da superfície .....	90
FIGURA 54 - MEV-EDS da amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 antes após escoamento solução 2 a) Superfície b) Análise química de EDS da superfície .....	91
FIGURA 55 - Representação em 3D da amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 .....	92
FIGURA 56 - Evolução da amostra após o com água. a) fatia antes do escoamento b) fatia depois do escoamento c) Zonas dissolvidas .....	92
FIGURA 57 - Evolução da amostra após o com solução 1. a) fatia antes do escoamento b) fatia depois do escoamento c) Zonas dissolvidas .....	93

FIGURA 58 - Evolução da amostra após o com solução 2. a) fatia antes do escoamento b) fatia depois do escoamento c) Zonas dissolvidas .....	93
FIGURA 59 - Zonas dissolvidas plotadas em 3D a) após escoamento de água b) após escoamento com solução 1 c) após escoamento com solução 2.....	93
FIGURA 60- Distribuição do volume poroso em relação ao diâmetro de poros – Amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 antes do escoamento .....	97
FIGURA 61 - Variação do volume poroso em relação ao diâmetro de poros após escoamento de água na amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280.....	98
FIGURA 62 - Variação do volume poroso em relação ao número de poros após o escoamento com a solução 1 na amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 .....	99
FIGURA 63 - Variação do volume poroso em relação ao diâmetro de poros após escoamento com a solução 2 na amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 .....	100
FIGURA 64. Difrátograma da amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 antes dos ensaios.....	101
FIGURA 65. Difrátograma da amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 após os ensaios.....	101

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Classificação da porosidade.....	24
TABELA 2. Classificação de permeabilidade .....	25
TABELA 3. Trabalhos anteriores que investigam o transporte reativo em rochas. ....	35
TABELA 4. Condições operacionais utilizadas nos ensaios .....	38
TABELA 5. Parâmetros para aquisição das imagens de micro-CT .....	45
TABELA 6. Número de Reynolds para os escoamentos.....	60
TABELA 7. Análise de fluidos para reação apenas com água .....	61
TABELA 8. Análise de fluidos para reação a 5 bar com a solução 1 .....	61
TABELA 9. Análise de fluidos para reação a 10 bar com a solução 1 .....	61
TABELA 10. Análise de fluidos para reação a 25 bar com a solução 1 .....	61
TABELA 11. Análise de fluidos para reação a 50 bar com a solução 1 .....	62
TABELA 12. Análise de fluidos para reação com solução 2 .....	64
TABELA 13. Cálculo de volume de massa rochosa entre os ensaios.....	75
TABELA 14. Cálculo de porosidades aberta e fechada entre os ensaios .....	76
TABELA 15. Cálculo da porosidade total amostra entre os ensaios .....	76
TABELA 16. Valores de conectividade de poros entre as reações .....	78
TABELA 17. Valores de conectividade de poros entre as reações .....	78
TABELA 18. Análise de fluidos para reação com água tipo 1 .....	87
TABELA 19. Análise de fluidos para reação com solução 1 .....	87
TABELA 20. Análise de fluidos para reação com solução 2 .....	87
TABELA 21. Volume do objeto excluindo-se os poros da amostra entre os ensaios.....	94
TABELA 22. Cálculo de porosidades aberta e fechada entre os ensaios .....	95
TABELA 23. Cálculo da porosidade total amostra entre os ensaios .....	95
TABELA 24. Valores de conectividade de poros entre as reações .....	96
TABELA 25. Valores de Grau de anisotropia de poros entre as reações.....	96



## LISTA DE SIGLAS

CCS	- Captura e armazenamento de carbono
EOR	- <i>Enhanced Oil Recovery</i>
GA	- Grau de anisotropia
ICP-AES	- Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente
ICP-OES	- Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado
LAMIR	- Laboratório de Análises de Minerais e Rochas
MEV-EDS	- Microscopia eletrônica de varredura - espectroscopia de energia dispersiva
MIL	- <i>Mean Intercept Length</i>
ROI	- Região de interesse
pH	- Potencial Hidrogeniônico
VOI	- Volume de interesse
WAG	- <i>Water Alternating Gas</i>

## LISTA DE SIMBOLOS

$\varphi$	- Porosidade
$V_p$	- Volume poroso
$V_t$	- Volume total
$V_s$	- Volume de sólidos
$K$	- Permeabilidade (D)
$S$	- Área do corte transversal da amostra (m <sup>2</sup> )
$\mu$	- Viscosidade dinâmica do fluido (Pa.s)
$L$	- Comprimento (m)
$Q$	- Vazão volumétrica (m <sup>3</sup> /s)
$\Delta P(t)$	- Diferença de pressão em função do tempo
$I$	- Intensidade sem a atenuação
$I^0$	- Intensidade após a atenuação
$\mu_0$	- Coeficiente de atenuação linear
$x_0$	- Espessura do material analisado (m)
$h$	- Constante de Planck
$E$	- Energia de um fóton
$n$	- Número correspondente a ordem da difração
$\lambda$	- Comprimento de onda (m)
$d$	- Distância interplanar
$\theta$	- Ângulo de Bragg

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
1.2.	OBJETIVOS .....	20
1.2.1.	Objetivo geral .....	20
1.2.2.	Objetivos específicos .....	20
<b>2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>21</b>
2.1.	ROCHAS CARBONÁTICAS .....	21
2.1.1.	Propriedades Petrofísicas .....	24
2.2.	EFEITO DA DIAGÊNESE EM ROCHAS CARBONÁTICAS .....	26
2.3.	MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO .....	27
2.4.	ESCOAMENTO REATIVO E SEUS DESAFIOS .....	28
2.5.	CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE .....	36
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>37</b>
3.1.	SELEÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	38
3.1.1.	Contextualização geológica .....	39
3.1.1.1.	Amostra TP3 C base .....	39
3.1.1.2.	Amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 .....	40
3.2.	PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO REATIVA .....	41
3.3.	ANÁLISES MORFOLÓGICAS .....	43
3.3.1.	Microtomografia computadorizada de raios X (micro-CT) .....	43
3.3.2.	Microscopia eletrônica de varredura .....	45
3.3.3.	Difração de raios X .....	46
3.4.	UNIDADE EXPERIMENTAL .....	47
3.5.	ANÁLISE DO MEIO REACIONAL .....	50
3.6.	PROCESSAMENTO DE IMAGENS DE MICROTOMOGRAFIA .....	51
3.6.1.	Determinação das áreas dissolvidas nas imagens de micro-CT .....	53
3.6.2.	Representação de objetos em 3D .....	54
3.6.3.	Cálculo da porosidade .....	55
3.6.4.	Conectividade .....	56
3.6.5.	Grau de anisotropia .....	56
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>59</b>
4.1.	ENSAIOS COM A AMOSTRA TP3 C - BASE .....	60
4.1.1.	Análise do meio reacional .....	60

4.1.2.	Microscopia eletrônica de varredura .....	64
4.1.3.	Microtomografia computadorizada de raios X .....	71
4.1.3.1.	Variação do tamanho de poros .....	79
4.1.4.	Resultados de DRX.....	84
4.2.	ENSAIOS COM A AMOSTRA 6-DEV-18PA-RJS 5099.280.....	86
4.2.1.	Análise do meio reacional .....	87
4.2.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	89
4.2.3.	Microtomografia computadorizada de raios X .....	91
4.2.3.1.	Variação no diâmetro dos poros.....	97
4.2.4.	Análises de DRX .....	101
5.	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>102</b>
6.	<b>RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>104</b>
7.	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>105</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. JUSTIFICATIVA

A crescente demanda em escala global por energia, mantém os combustíveis fósseis como uma das principais opções na atualidade. A utilização desse tipo de energia tem efeitos colaterais. Atividades de exploração de combustíveis fósseis produz dióxido de carbono que é liberado na atmosfera.

Segundo Costa (2009), o CO<sub>2</sub> é um dos principais gases que causam problemas climáticos, principalmente devido à grande produtividade desses gases que, quando liberados, ficam concentrados na atmosfera. Por isso são necessárias alternativas para minimizar essa concentração.

Gamboa *et. al.* (2019) afirmam que na última década foram identificadas grandes acumulações de CO<sub>2</sub> nos campos do pré-sal brasileiro. Essas concentrações podem chegar a 80% da capa de gás em um dos prospectos na bacia de Santos. A concentração de CO<sub>2</sub> nesses campos traz diversos desafios como, por exemplo, o descarte desse gás de acordo com as normas e protocolos internacionais. Os autores ainda afirmam que a utilização desse CO<sub>2</sub> para injeção em reservatórios seria uma excelente alternativa.

A injeção de CO<sub>2</sub> em reservatórios pode resultar em diversos fenômenos de interação da rocha, por exemplo, reações de dissolução e precipitação, difusão, convecção e entre outros. A injeção de fluidos reativos pode afetar diretamente a formação rochosa ao ponto de causar alterações nas características petrofísicas da rocha, como porosidade e permeabilidade (OLIVEIRA, 2016).

O reservatório é comumente entendido como uma rocha com características anisotrópicas, que tem a capacidade de armazenamento dos fluidos devido à espaços porosos conectados, que lhes conferem a característica de permeabilidade. Os espaços porosos são preenchidos por até três fluidos que podem ser óleo, água ou gás. A recuperação dos fluidos presentes em um reservatório varia em função de propriedades do fluido



presente, ou até mesmo, em função de outras características sedimentológicas ou estratigráficas da rocha (DAUT, 2007).

Em todo mundo, cerca de 50% das reservas de petróleo encontram-se em reservatórios carbonáticos. Ao contrário de reservatórios arenosos que possuem porosidade relativamente uniforme, os reservatórios carbonáticos possuem um sistema de porosidade múltipla que dá ao reservatório características petrofísicas heterogêneas. Essas características ditam os parâmetros para produção dos fluidos presentes (MAZZULO, 2004).

As rochas carbonáticas apresentam características petrofísicas específicas provenientes do processo de formação da rocha. Inicialmente, essas rochas costumam apresentar alta porosidade, porém um perfil de permeabilidade com alta variação tridimensional (OLIVEIRA, 2016).

De forma geral, reservatórios carbonáticos apresentam características específicas que dificultam a recuperação do petróleo, por exemplo, baixa permeabilidade e molhabilidade ao óleo. Por isso, grande parte do volume das reservas são abandonadas. A partir disso surge a necessidade do desenvolvimento de técnicas capazes de aumentar a recuperabilidade. Uma dessas técnicas é a *Enhanced Oil Recovery* (EOR), que visa aumentar a produção dos campos petrolíferos (MANRIQUE, 2004).

*Enhance oil recovery* é uma técnica que basicamente consiste no aquecimento ou introdução de produtos químicos ou gases miscíveis no reservatório com a finalidade de recuperar óleo de poços depletados que não foram recuperados por métodos primários ou secundários (MERSHMANN *et al.*, 2016).

Na indústria petrolífera, é comum a utilização de ácido clorídrico (HCl) para aumentar a porosidade e permeabilidade de rochas carbonáticas. Além disso, também é possível utilizar CO<sub>2</sub> e água com a mesma finalidade, o que é conhecido como *Water Alternating Gas* (WAG). Essa técnica apresenta vantagens como o reaproveitamento do dióxido de carbono que já existe na formação, diminuindo custos e impactos ambientais resultantes da atividade de exploração e produção petrolífera, através do armazenamento desse gás na formação (OLIVEIRA, 2016).

Entender esses fenômenos é de fundamental importância. Por isso, há a necessidade de trabalhos experimentais em escalas de laboratórios. Estes

ensaios fornecem dados que podem ser aplicados para a construção de modelos matemáticos precisos para simulações de escoamento em meio poroso.

## 1.2. OBJETIVOS

### 1.2.1. Objetivo geral

Investigar as alterações nas amostras carbonáticas durante a injeção contínua do sistema  $\text{CO}_2$  + solução aquosa, sob temperatura e pressão controladas, em um reator de fluxo contínuo utilizando dois tipos de amostras.

### 1.2.2. Objetivos específicos

- I. Investigar a influência da pressão durante o escoamento do fluido reativo nas amostras carbonáticas;
- II. Investigar a influência da salinidade nos processos de precipitação e dissolução;
- III. Acompanhar através de imagens a evolução da precipitação e dissolução durante a reação utilizando técnicas de microtomografia computadorizada de Raios X e microscopia eletrônica de varredura;
- IV. Avaliar a influência da reação nas propriedades morfológicas das amostras como porosidade, conectividade, grau de anisotropia, etc.;
- V. Comparar os efeitos do escoamento reativo em uma amostra sem diagênese e uma amostra que passou pela diagênese;

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

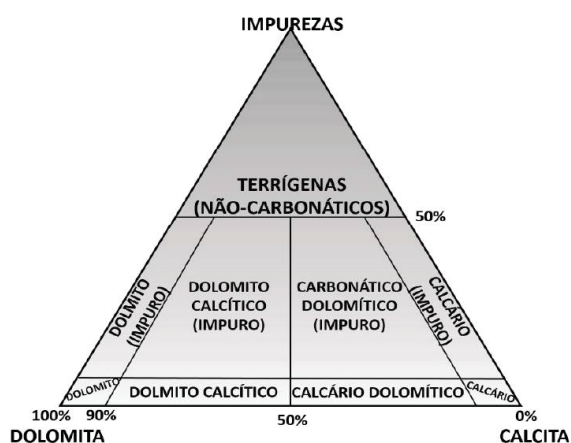
### 2.1. ROCHAS CARBONÁTICAS

De acordo com Tucker *et al.* (1990) rochas carbonáticas são chamadas dessa forma por conter minerais carbonáticos. Os minerais carbonáticos são formados através da combinação do ânion carbonático ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), com os cátions como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e outros. A formação dos minerais carbonáticos pode ter origem biológica, ou bioquímica.

Os minerais carbonáticos mais comuns podem ser classificados em 3 grupos, o grupo da calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), o grupo da dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) e o grupo da aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ). Essa classificação é baseada na estrutura cristalina dos minerais. A calcita e a dolomita pertencem a um sistema cristalino romboédrico, já o grupo da dolomita pertence a um sistema ortorrômbico (BOGGS, 2009).

Teixeira *et al.* (2000), dizem que para uma rocha ser considerada carbonática, ela precisa ter pelo menos 50% de minerais carbonáticos em sua composição. Os autores também expõem um diagrama que relaciona a proporção dos principais minerais carbonáticos, calcita e dolomita, em uma rocha e sua classificação (FIGURA 1).

FIGURA 1. Diagrama composicional carbonático.



FONTE: Oliveira (2016)

Rochas carbonáticas também podem conter minerais não-carbonáticos em sua composição, geralmente em baixa porcentagem. Os mais comuns são

quartzo, feldspato, micas, argilominerais e metais pesados. Além disso, as rochas carbonáticas também podem apresentar grãos finos provenientes de matéria orgânica.

Regnet *et al.* (2019) ressaltam em seu trabalho que as rochas carbonáticas são conhecidas por serem altamente heterogêneas. As características como porosidade, formato, tamanho, densidade, são características que definem os padrões macroestruturais que influenciam diretamente nas propriedades petrofísicas da rocha. Essas características resultam do ambiente deposicional, das condições diagenéticas, pressão, temperatura ou até mesmo da natureza do fluido de saturação. O entendimento dessas propriedades em escalas de poro vem sendo estudado por pesquisadores para que se possa correlacioná-las em escalas maiores, como escalas de reservatório, por exemplo.

Segundo Thomas (2001), pode ser considerada rocha reservatório aquela que armazena fluidos em seu interior e que possui características específicas como espaços vazios, que é chamado de porosidade, e esses espaços devem estar interconectados, o que lhe traz a característica de permeabilidade. Exemplos de rochas reservatórios são arenitos, calcarenitos, e diversos tipos de rochas sedimentares que possuem porosidade intragranular que sejam permeáveis. Além dessas, ainda existem as rochas carbonáticas que comumente possuem alta porosidade, porém baixa permeabilidade.

Ainda segundo o autor, essas rochas normalmente são constituídas por grãos que são ligados por um material chamado de cimento. Além disso, ainda existe a matriz que é outro material muito fino que é localizado entre os grãos. A matriz é um material com a granulometria do silte e argila. O cimento é um material precipitado apenas após o soterramento. O volume total da rocha é dado pela soma dos volumes dos grãos, da matriz, do cimento e do espaço poroso.

Os reservatórios carbonáticos constituem mais de 50% dos reservatórios de petróleo no mundo, porém a recuperação desse petróleo nesse tipo de reservatório é baixa e técnicas de recuperação são frequentemente necessárias. Através de técnicas convencionais de recuperação, nesse tipo de reservatório, é possível recuperar cerca de 40% do volume original de óleo da formação. Então surge a necessidade de técnicas

avançadas de recuperação para aumentar a produtividade. Se fossem aplicados métodos químicos de recuperação avançada como injeção de polímeros ou de surfactantes, seria necessário um alto investimento de capital. Por isso, diversos estudos têm sido realizados referente a injeção de CO<sub>2</sub> em reservatórios de petróleo, pois este pode não apenas auxiliar na recuperação de petróleo, como também mitigar os efeitos climáticos que este causaria caso fosse lançado na atmosfera (CHEN *et al.*, 2019).

Os minerais carbonáticos são altamente reativos quando em contato com ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). O ácido carbônico é produzido conforme equação 1.



A reação entre a solução e a rocha pode resultar em alterações no perfil de distribuição de poros e nas características de escoamento no meio poroso, o que pode trazer resultados como aumento na produtividade de petróleo e até mesmo aumento na capacidade de armazenamento de CO<sub>2</sub> no reservatório. A dissolução de CO<sub>2</sub> no fluido pode resultar também na diminuição do pH, o que gera a dissolução de minerais como calcita e dolomita presentes na formação (KHATHER *et al.*, 2019).

Bai (2013) expõe que os grandes campos de reservatórios carbonáticos podem ser divididos em 4 grandes grupos de acordo com a distribuição de sedimentos: carbonatos marinhos, lacustres, clásticos e turbiditos. Os carbonatos lacustres têm ganhado destaque em pesquisas recentes devido ao fato de estarem presentes nas águas profundas do litoral brasileiro conhecidas como pré-sal.

Os carbonatos lacustres são formados em lagos e são altamente afetados pela salinidade, pH, nível da água, fonte de sedimentos e topologia (BOYD *et al.* 2015).

Nos campos do pré-sal, os fenômenos diagenéticos alteraram diretamente e reorganizaram a arquitetura porosa dos carbonatos e, conseqüentemente, afetou as propriedades petrofísicas como a porosidade e a permeabilidade dos reservatórios (Lima *et al.* 2019).



### 2.1.1. Propriedades Petrofísicas

Dentre as características petrofísicas, uma das mais importantes é a porosidade a qual é dada pela equação:

$$\varphi = \frac{V_p}{V_t} \quad [3]$$

Sendo  $V_t$  dado por

$$V_t = V_p + V_s \quad [4]$$

Onde,

$\varphi$  = Porosidade

$V_p$  = volume poroso

$V_t$  = volume total

$V_s$  = volume de sólidos

Thomas (2001) diz que normalmente os reservatórios são heterogêneos com relação à porosidade e permeabilidade, isso significa que há variações verticais e horizontais na distribuição de poros e suas conectividades. É possível inferir a porosidade de um reservatório tanto de forma direta, através de medições nos testemunhos coletados, quanto indiretamente através de perfis geofísicos. A TABELA 1 abaixo apresenta a classificação da porosidade de um reservatório em função da sua porcentagem:

TABELA 1. Classificação da porosidade

<b>Classificação</b>	<b>Porcentagem (%)</b>
Insignificante	$\leq 5\%$
Pobre	5 – 10%
Regular	10 – 15%
Boa	15 – 20%
Muito boa	$>20\%$

FONTE: Technology (2012)

O autor ainda afirma que normalmente espera-se que os poros de uma rocha estejam interconectados, porém isso nem sempre acontece. Pode ocorrer a cimentação dos poros da rocha o que deixa estes isolados. A partir disso, distingue-se a porosidade absoluta da efetiva. A porosidade absoluta é o volume total de poros dividido pelo volume total da rocha. Já na porosidade efetiva, é considerado apenas os poros interconectados dividido pelo volume

total. O conhecimento da porosidade efetiva é importante, pois a produtividade de um poço de petróleo é diretamente proporcional a ela.

O autor destaca que uma rocha pode apresentar porosidade primária e secundária. É chamado de porosidade primária, o número total de espaços vazios que foram gerados durante o processo de formação da rocha. Já a porosidade secundária, é chamada aquela porosidade que foi formada posteriormente à formação da rocha, sendo gerada a partir de esforços mecânicos sofridos pela rocha ou de processos de dissolução dos sólidos a partir da invasão de algum tipo de fluido.

Na indústria de petróleo, normalmente a permeabilidade é descrita em escala de Darcy. De acordo com a equação de Darcy, a permeabilidade é dada por:

$$k(t) = - \frac{\mu L Q}{S \Delta P(t)} \quad [5]$$

Onde, K é a permeabilidade em função do tempo em escala de Darcy; S é a área do corte transversal da amostra (m<sup>2</sup>);  $\mu$  é a viscosidade dinâmica do fluido (Pa.s); L é o comprimento da amostra na direção do fluxo (m), Q é a vazão volumétrica (m<sup>3</sup>/s) e  $\Delta P(t)$  é a diferença de pressão na entrada e na saída do reator (Pa) em função do tempo.

Os valores de permeabilidade são obtidos de forma direta através de medidas em testemunhos coletados. A TABELA 2 abaixo representa a classificação da permeabilidade em função de seus valores em escala de milidarcys (mD).

TABELA 2. Classificação de permeabilidade

<b>Classificação</b>	<b>Valor (mD)</b>
Baixa	<1 mD
Regular	1-10 mD
Boa	10 – 100 mD
Muito boa	100 – 1000 mD
Excelente	>1000 mD

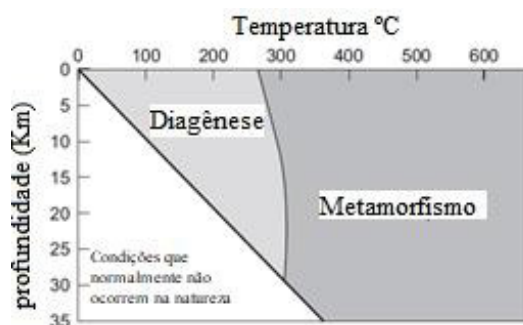
FONTE: Technology (2012)

Normalmente os reservatórios de petróleo possuem permeabilidade entre 5 e 500 mD (TECNOLOGY, 2012).

## 2.2. EFEITO DA DIAGÊNESE EM ROCHAS CARBONÁTICAS

A diagênese é todo processo físico e químico que ocorre com os sedimentos carbonáticos desde a deposição normalmente a temperaturas abaixo de 250 °C até as zonas de metamorfismo. Esse processo alteram as características dos sedimentos após a deposição, o que afeta diretamente a qualidade dos reservatórios (NICHOLS, 2009).

FIGURA 2. Intervalo de temperatura e profundidade dos processos diagênéticos



Fonte: Nichols (2009)

Existe uma linha entre diagêneses e metamorfismo (FIGURA 2), sendo o metamorfismo relacionado a destruição da fábrica sedimentar original, o que geralmente ocorrem em temperaturas mais elevadas.

Durante a deposição de sedimentos, pode ocorrer a preservação da porosidade primária ou o desenvolvimento da porosidade secundária. A porosidade pode ser alterada por dissolução de minerais, ou diminuída devido à compactação e à cimentação. Esses processos ocorrem sob influência da temperatura e pressão sendo a pressão é diretamente proporcional a profundidade na qual as fases sedimentares se encontram (NICHOLS, 2009; WEIBING *et al.*, 2017)

Segundo Araújo *et al.* (2017), durante os processos diagênéticos, os minerais menos estáveis são dissolvidos, e minerais mais estáveis são precipitados.

Jones *et al.* (2006) dizem que a diagêneses em rochas carbonáticas, é governada por muitos fatores, os principais são, temperatura, pressão, composição da água (incluindo pressão parcial de gases dissolvidos), taxa de escoamento de fluido, cinéticas de precipitação, dissolução, entre outros.

Além disso, a mineralogia controla que tipo de mineral pode ser precipitado ou dissolvido. A hidrogeoquímica, é outro fator de extrema importância, pois a diagênese só ocorre na presença de uma fase aquosa, partindo do princípio que a difusão de fases sólidas é insignificante, até mesmo quando se trata de milhares de anos sob determinadas condições de temperatura e pressão. A termodinâmica controla o tipo de reação que ocorre durante o processo, ou seja, se vai ocorrer a dissolução ou precipitação.

Schmidt & McDonald (1979) propõem a divisão da diagênese em 3 estágios: eodiagenese, mesodiagenese e telodiagenese.

A eodiagenese é o estágio que ocorre em profundidades relativamente rasas e baixas condições de pressão e temperatura, esta última geralmente entre 30 e 70 °C. Nesse estágio, os fluidos deposicionais possui forte influência sobre a rocha.

Na mesodiagenese ocorrem processos com águas de formação quimicamente mais evoluídas. Esses processos ocorrem em maiores profundidades, geralmente acima de 2 km, e conseqüentemente, maiores pressões e temperaturas.

Telodiagenese se refere aos processos que ocorrem devido à reexposição da rocha às condições ambientes geralmente devido ao soerguimento e erosão de parte da seção ou grandes falhamentos.

Os estudos dos fenômenos que ocorrem durante a diagênese, têm ganhado destaque, pois o entendimento desses fenômenos são cruciais para a previsão da qualidade de reservatórios (LIMA *et. al.*, 2014)

### 2.3. MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO

A maior parte das reservas de petróleo do mundo encontram-se em faixas de temperatura de 30 °C a 110 °C, e faixas de pressão de 10 MPa a 30 MPa. Essa pressão natural do reservatório permite uma produção de aproximadamente 5 a 20% de todo óleo presente no reservatório, sem a necessidade de métodos de recuperação. Mesmo assim, a maior parte do óleo ainda fica retida no reservatório, e a partir disto, surge a necessidade da implementação de métodos de recuperação. A recuperação secundária consiste em injetar outro fluido, geralmente água, de forma a pressurizar o

reservatório e deslocar o óleo. Esse método consegue elevar a recuperação de óleo em até 50%. Ainda assim, boa parte do óleo continua no reservatório, o que dá lugar à aplicação de métodos avançados de recuperação, dentre eles, a injeção de CO<sub>2</sub> (BLUNT *et al.*, 1993).

Normalmente em condições de temperatura e pressão de reservatórios, o dióxido de carbono encontra-se em seu estado supercrítico. A temperatura supercrítica do dióxido de carbono é de 31,04 °C e a pressão crítica é de 7,48 MPa, ou seja, normalmente em condições de reservatórios não é possível mais distinguir as fases sólida, líquida e gasosa para o dióxido de carbono (BLUNT *et al.*, 1993; PRUESS *et al.*, 2007).

Tamires *et al.* (2019) dizem que os métodos avançados de recuperação de petróleo geralmente classificam-se em métodos químicos, térmicos e miscíveis. Os métodos de recuperação química têm por objetivo diminuir a tensão superficial entre a água e o óleo ou reduzir a mobilidade a água. Os métodos térmicos visam diminuir a viscosidade do óleo através do aquecimento. Podem ser classificados como métodos térmicos a injeção de vapor, combustão *in-situ* e injeção de água aquecida. Já os métodos miscíveis baseiam-se na alteração da capilaridade e das forças interfaciais entre os fluidos e na transferência de massa entre as fases. A injeção de CO<sub>2</sub> faz parte dessa categoria, podendo ser uma injeção contínua ou alternada chamada de *Water-Alternating-Gas* (WAG).

As técnicas de recuperação avançadas vêm sendo empregadas na indústria de petróleo desde a década de 40, devido à impossibilidade de recuperação de óleo remanescente no reservatório que não era produzido a partir da recuperação primária e secundária (TAMIRES *et al.*, 2019).

## 2.4. ESCOAMENTO REATIVO E SEUS DESAFIOS

Diversas técnicas de injeção de CO<sub>2</sub> vem sendo desenvolvidas não somente com a finalidade de recuperar petróleo, mas também para o desenvolvimento da técnica de captura e armazenamento de carbono (CCS), que consiste em armazenar CO<sub>2</sub> em estruturas geológicas a longo prazo, pois acredita-se que o CCS pode ajudar a mitigar os efeitos ambientais (SOONG *et al.*, 2004).

Xie *et al.* (2016) descrevem as características essenciais para que um reservatório seja propício ao armazenamento de CO<sub>2</sub>. Os autores relatam ser necessário que a rocha reservatório tenha uma profundidade adequada, para que as condições de temperatura e pressão da formação favoreçam o armazenamento. Além disso, o reservatório precisa possuir porosidade suficiente para que o fluido seja armazenado, bem como uma permeabilidade favorável à injeção do fluido. Também é necessário que o reservatório possua um capeamento contínuo e com espessura mínima para que garanta o selamento do reservatório para que não haja vazamento do fluido para a superfície. Por isso, é necessário o conhecimento dessas propriedades que estão relacionadas à capacidade de armazenamento e a injetividade em grande escala para um bom projeto de injeção de CO<sub>2</sub>.

A injeção de CO<sub>2</sub> em estruturas geológicas profundas, com o objetivo de recuperar petróleo ou de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>, pode desencadear diversas reações químicas, por exemplo, dissolução ou precipitação de minerais devido à natureza reativa desses, que podem ser calcita, dolomita entre outros. A injeção de CO<sub>2</sub> em reservatórios de petróleo é uma excelente alternativa para recuperação avançada de petróleo em reservatórios já depletados, o que gera benefícios econômicos. Além disso, existem benefícios ambientais devido ao armazenamento seguro de CO<sub>2</sub> longe da atmosfera, por exemplo, a mitigação de efeitos climáticos (KHATHER *et al.*, 2019).

Singh *et al.* (2018) dizem que quando se injeta CO<sub>2</sub> em aquíferos salinos ou em campos de petróleo depletados, este gás é solubilizado na água salina e forma-se o ácido carbônico. O ácido carbônico, por sua vez, é responsável por reagir com a rocha alterando as propriedades que afetam o escoamento de fluido essas alterações podem de precipitação ou dissolução.

O trapeamento de CO<sub>2</sub> em reservatórios carbonáticos é relativamente mais desafiador quando comparado a outros tipos de reservatório devido à sua heterogeneidade e sua estrutura complexa (KADHIM *et al.*, 2014).

Steel *et al.* (2018) afirmam ser importante saber como o CO<sub>2</sub> irá se comportar uma vez injetado em reservatórios por mecanismos de aprisionamento. Os mecanismos de trapeamento podem ser geoquímicos ou físico. O trapeamento físico pode ser dividido em trapeamento estático,

hidrodinâmico ou trapeamento de gás residual. Normalmente, assim que é injetado CO<sub>2</sub> na formação, ocorrem os fenômenos de trapeamento físico, e o trapeamento geoquímico acontece ao passar do tempo. O método de trapeamento geoquímico não depende tão fortemente da rocha selante como no trapeamento físico, por isso é considerado o método mais seguro de trapeamento de CO<sub>2</sub>.

A heterogeneidade do reservatório está relacionada às características petrofísicas como, por exemplo, porosidade e permeabilidade. Rochas carbonáticas apresentam alta taxa de reação superficial na presença de CO<sub>2</sub> (EGERMANN *et al.*, 2005).

Estudos demonstram que a pressão e a temperatura influenciam diretamente nos fenômenos de dissolução e precipitação de minerais carbonáticos, tendo a temperatura maior influência que a pressão. Em formações profundas, os fenômenos ocorrem em temperaturas que variam entre 40 °C a 200 °C, e a pressões que vão de 70 a 280 bar. Apesar desses fatores terem impacto direto, o pH da solução injetada também é determinante nesse cenário (STEEL *et al.*, 2018).

Os fenômenos que afetam as características petrofísicas da rocha refletem diretamente na segurança da operação durante o escoamento do fluido reativo. Quando se trata de CCS, os fenômenos de precipitação e dissolução precisam ser entendidos, pois, estes têm impacto direto sobre a capacidade de armazenamento de CO<sub>2</sub>. Esse impacto deve à redução na taxa de migração do CO<sub>2</sub>, que também é influenciada pela redução da capacidade de escoamento, por isso diversos estudos têm sido realizados nos últimos anos para compreender melhor esses fenômenos (KHATHER *et al.*, 2019; STEEL *et al.*, 2018).

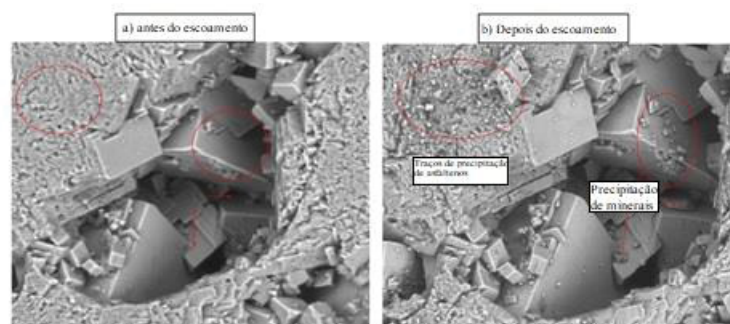
Os modelos de escoamento reativo realizados em laboratórios em pequena escala fornecem informações que são correlacionáveis com situações em escalas de reservatórios caso haja uma calibração dos parâmetros estudados de centímetros para metros, o que pode contribuir em diversas aplicações como, por exemplo, projetos de CCS ou WAG. Esses fenômenos podem ser de difícil entendimento principalmente quando se referem a rochas carbonáticas heterogêneas que são altamente reativas (HAO *et al.*, 2019).



Khather *et al.* (2019) utilizaram amostras de dolomito e calcário para investigar os fenômenos do escoamento reativo. Preencheu-se o espaço poroso com óleo proveniente do oriente médio para que, além dos fenômenos de reação entre a rocha e o fluido reativo, também fossem investigados os fenômenos de reação entre o fluido injetado e o fluido de saturação.

Para essa investigação, utilizaram-se condições de temperatura e pressão similares às condições de reservatórios. Para temperatura os autores utilizaram 65 °C e 37,5 MPa de pressão e os fluidos foram injetados na rocha a 0,5 cc/min. Primeiramente a rocha foi preenchida com óleo, em seguida, foi injetada água salina até que o óleo não fosse mais produzido e logo após foi realizado o escoamento da solução salina com CO<sub>2</sub>, para um total de 600 mL de solução. Após as análises, observou-se que houve diminuição de permeabilidade em todas as amostras. O autor justifica essa diminuição através da precipitação de asfaltenos devido à reação entre fluido reativo e o óleo ainda presente na rocha conforme FIGURA 3.

FIGURA 3 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra utilizada pelos autores. (a) amostra antes do escoamento e (b) do escoamento reativo com a precipitação de asfaltenos



FONTE: KHATER *et al.* (2019)

Os experimentos de Khather *et al.* (2019) mostraram que o escoamento reativo de CO<sub>2</sub> em rochas carbonáticas alteraram a porosidade e a permeabilidade através dos fenômenos de precipitação e dissolução após a reação entre o fluido injetado, a rocha e o fluido de saturação previamente existente na amostra.

Singh *et al.* (2018) investigaram a dissolução parcial de grãos de rochas carbonáticas durante a injeção de água salina saturada com CO<sub>2</sub> sob condições de reservatórios. Para isso, foram utilizadas amostras de calcários provenientes da pedra de Ketton no Reino Unido, as quais possuem macro e micro porosidade intragranular.



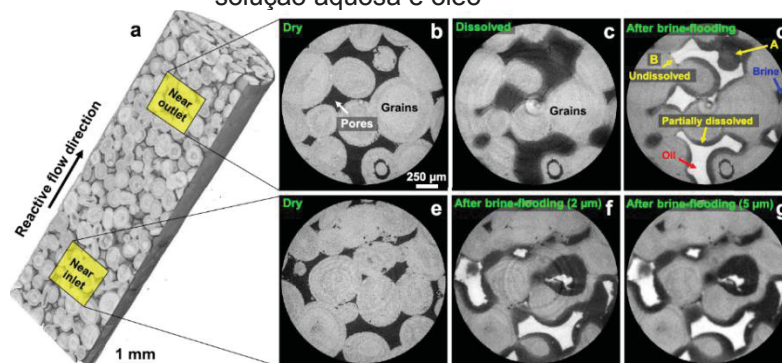
Os autores utilizaram uma solução de água deionizada com 5% em massa de NaCl e saturou-se com CO<sub>2</sub>. Além disso, preparou-se uma solução 50% de decano e iododecano para ser utilizada como óleo o qual seria injetado posteriormente ao escoamento reativo, para que houvesse um contraste entre o óleo e a solução aquosa quando fosse aplicada a microtomografia computadorizada de raios X (micro-CT).

Conduziu-se a injeção do fluido reativo por 168 minutos e 10 segundos a uma vazão de 0,1 mL/min. Em seguida o fluido reativo foi substituído por um fluido não-reativo e em seguida foi injetado o óleo na amostra. Os autores aplicaram a microtomografia computadorizada de raios X com uma resolução de aquisição de imagens de 2 e 5 micrômetros, além da técnica de microscopia eletrônica de varredura com feixe de íon focalizado (MEV-FIB) para análise da estrutura física da amostra.

Os autores demonstraram, por imagens de MEV, regiões de dissoluções parciais de grãos, as quais não eram visíveis quando os espaços porosos eram preenchidos apenas com uma única fase fluida. O preenchimento dos espaços com duas fases fluidas gerou um contraste nas imagens de microtomografia onde foi possível distinguir entre regiões totalmente dissolvidas, e regiões parcialmente dissolvidas (FIGURA 4).

A espessura dessas regiões de dissolução parcial e a taxa de dissolução em geral da rocha diminuem conforme se afastam do ponto de injeção. Os resultados mostram que essas regiões de dissolução parcial têm impacto significativo na porosidade e na permeabilidade da rocha.

FIGURA 4 - Dissolução e injeção dos fluidos. a) imagem tridimensional da amostra antes de qualquer injeção b) corte transversal bidimensional perto da saída antes de qualquer injeção c) a mesma região após a dissolução d) a mesma região após a sequência de injeção de solução aquosa e óleo e) corte transversal bidimensional perto da entrada antes de qualquer injeção f) mesma região após a dissolução g) mesma região após a sequência de injeção de solução aquosa e óleo



FONTE: Singh *et al.* (2018)

Cui *et al.* (2017) investigaram as reações geoquímicas que ocorrem em rochas carbonáticas e em arenitos a partir do escoamento de fluido reativo. Para isso, inicialmente foi desenvolvido um modelo computacional e simulou-se os parâmetros de escoamento. Em seguida, os autores validaram os resultados através de procedimentos experimentais. Utilizou-se uma amostra de arenito proveniente do campo de *Jilin* e amostras de rochas carbonáticas provenientes do campo de *Tahe*, ambos na China. Reproduziu-se a água de formação com as mesmas composições dos campos, e então dissolveu-se o dióxido de carbono nesta. Durante o procedimento, variou-se a temperatura entre 100 e 200 °C e a pressão entre 10 e 15 bar. Os autores também monitoraram a concentração iônica do fluido reativo para correlacionar com os resultados obtidos. Utilizou-se difração de raios X (DRX) antes e depois do escoamento reativo.

Os resultados mostraram que nas amostras de arenito, a presença do CO<sub>2</sub> levou à dissolução de ankerita e minerais de argilas o que pode gerar a precipitação de plagioclásio. Já os experimentos com as amostras de rochas carbonáticas mostraram dissolução de minerais de dolomita e precipitação de minerais de ankerita e calcita.

Arif *et al.* (2017) investigaram a alteração na molhabilidade de rochas carbonáticas a partir da variação de temperatura, pressão e salinidade da solução durante o escoamento reativo com solução salina e CO<sub>2</sub>. Para isso os autores utilizaram amostras de calcário. Variou-se a pressão entre 0,1 e 20 MPa, a temperatura entre 308 e 343 K, e a salinidade variando a concentração de NaCl de 0 a 20% em massa. Os resultados mostraram que a calcita é muito mais molhável a água em condições ambientes de temperatura e pressão. Conforme aumenta-se a pressão, a área superficial vai perdendo a sua molhabilidade à água. Por outro lado, com o aumento da temperatura, a rocha rica em calcita torna-se favoravelmente molhável a água. O aumento da salinidade também reduz a molhabilidade a água. Sendo assim, concluiu-se que maiores temperaturas, baixa salinidade e baixa pressão de injeção são os parâmetros ideais para um projeto de CCS seguro.

Cao *et al.* (2016) realizaram estudos de determinação de caminhos preferenciais em rochas. Para isso, utilizou-se amostras de calcário e arenito.

Os autores utilizaram temperatura de 25°C e pressão de 6,34 MPa durante todo o ensaio. Para a caracterização da morfologia e composição das amostras, os autores utilizaram micro-CT e Difração de raios X (DRX). Os resultados mostraram que foram criados caminhos preferenciais (*wormholes*) nas amostras de calcário o que resultou num aumento da permeabilidade da rocha.

She *et al.* (2016) comprovaram em seu estudo de escoamento reativo realizados em rochas carbonáticas, que a temperatura possui um maior efeito que a pressão quando se trata da dissolução de minerais. Para sua comprovação, utilizou-se ácido acético como solução reativa. Então variou-se a temperatura de 30 a 187 °C e a pressão de 5 a 60 MPa simultaneamente para simular um processo de soterramento de sedimentos. Dados foram coletados a cada 60 minutos a uma taxa de injeção de 1 mL/min. Aplicou-se DRX para a caracterização física da amostra.

Sendo assim, a partir dos estudos citados anteriormente, fica claro que a interação entre o fluido reativo de CO<sub>2</sub> e a rocha, consegue alterar as propriedades petrofísicas da rocha como porosidade e permeabilidade pois este fluido tem o poder de acidificar o meio, o que gera a dissolução dos minerais presentes na rocha, o que resulta em uma maior porosidade e permeabilidade através da dissolução.

O entendimento desses fenômenos é fundamental para a projeção estratégias de recuperação avançada de petróleo, além de contribuir para o entendimento dos fenômenos que acontecem durante o processo de soterramento da rocha a partir da invasão de fluidos.

Outros trabalhos foram realizados com o objetivo de entender os fenômenos que ocorrem durante o transporte reativo em rochas, não apenas investigando as alterações na rocha por micro-CT ou MEV-EDS (Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva), mas também caracterizando as alterações no fluido por ICP-OES (Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado) OU ICP-AES (Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente).

A TABELA 3 resume alguns dos principais estudos realizados nos últimos anos.

TABELA 3. Trabalhos anteriores que investigam o transporte reativo em rochas.

<b>Autor</b>	<b>Metodologia de análise</b>	<b>Amostra</b>	<b>Condições de temperatura e pressão</b>	<b>Fluido reativo</b>
Pearce <i>et al.</i> (2019)	μCT MEV-EDS ICP-OES	Arenito	60 °C 12 MPa	Solução salina + CO <sub>2</sub>
Zhang <i>et al.</i> (2018)	MEV-EDS ICP-AES	Arenito	75°C 32 MPa	Solução salina + CO <sub>2</sub>
Veiga (2017)	μCT IPC-OES DRX	Calcita	60 °C 100 bar	Água ultrapura + CO <sub>2</sub> Água ultrapura + NaCl + CO <sub>2</sub>
Oliveira (2016)	DRX μCT	Rocha carbonática sintética	25 °C 150 kPa	Água destilada + HCl
Yu <i>et al.</i> (2016)	DRX MEV-EDS	Arenito	100 °C 24 MPa	Solução salina + CO <sub>2</sub>
Wang <i>et al.</i> (2013)	MEV-EDS DRX ICP-OES	Dolomita	55, 110, 220 °C 25 MPa	Solução salina + CO <sub>2</sub>
Luquot; Gauze (2009)	μCT MEV	Calcário	100 °C 7, 25 e 60 atm	Solução salina + CO <sub>2</sub>

Em todos os trabalhos citados acima, os autores procuram rastrear as alterações nas amostras após o escoamento reativo, através de imagens, seja por microtomografia computadorizada de raios X ou por microscopia eletrônica de varredura. Essas são as principais técnicas para estudo das alterações na morfologia da amostra, pois são técnicas não destrutivas e eficientes. Autores como Pearce *et al.* (2019), Zhang *et al.* (2018), Veiga (2017) e Wang *et al.* (2013) fizeram análises da variação de concentração de íons no fluido injetado e efluente da amostra. Essas análises são importantes na compreensão dos efeitos de transferência de massa durante o experimento. Diferentes tipos de amostras, com diferentes composições, têm sido utilizadas nos estudos citados. É importante verificar como cada tipo de amostra reage com o fluido, o que serve de análogo para diferentes tipos de reservatórios e ambientes deposicionais. A maioria dos autores utiliza condições de temperatura e pressão análogas as de reservatório para aplicação direta do conhecimento em projetos de recuperação avançada por WAG e aplicações em CCS.

## 2.5. CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE

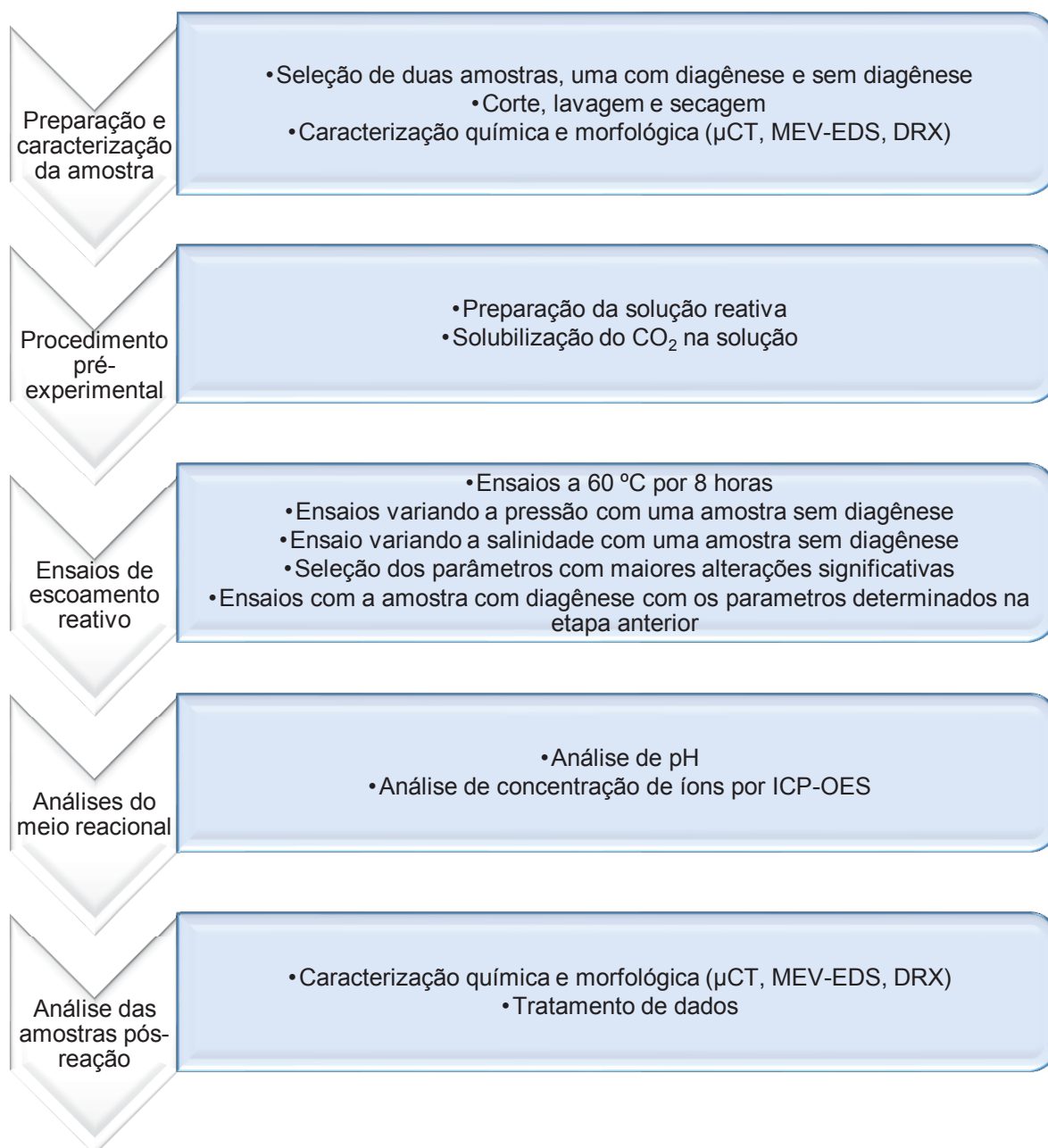
Este trabalho propõe a investigação do escoamento reativo a partir da utilização de amostras carbonáticas geradas em ambientes lacustres como as rochas carbonáticas encontradas no pré-sal brasileiro. Diferente dos demais estudos citados, este trabalho traz a comparação entre uma amostra sem diagênese e uma com diagênese.

Os estudos contribuem para o entendimento dos fenômenos que ocorrem neste tipo de rocha quando expostas baixas condições de temperatura e pressão e, além disso, os efeitos da salinidade para esse tipo de rocha.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa seção são descritos os materiais utilizados nesta pesquisa bem como toda metodologia empregada para a investigação. O projeto foi dividido em etapas conforme FIGURA 5.

FIGURA 5 - Fluxograma do estudo de escoamento reativo.



Segue na TABELA 4 as condições operacionais utilizadas nos ensaios:

TABELA 4. Condições operacionais utilizadas nos ensaios

<b>Temperatura</b>	60 °C
<b>Pressão</b>	Até 50 bar
<b>Tempo de injeção</b>	8 horas
<b>Rochas</b>	Amostra TP3 C- Base – Sem diagênese Amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 – Amostra com diagênese
<b>Solução reativa</b>	Solução 1: Água deionizada + CO <sub>2</sub> Solução 2: Água deionizada + NaCl + CO <sub>2</sub>
<b>Tamanho da amostra</b>	15 mm x 15 mm x 30 mm

Antes dos ensaios de escoamento reativo, foi necessário selecionar as amostras que melhor se adequassem ao estudo bem como prepara-las para a aplicação nos testes.

### 3.1. SELEÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para esse estudo, selecionou-se fácies carbonáticas que servissem como análogos aos tipos de rochas carbonáticas encontradas nas formações do pré-sal. Para isso, foram selecionadas duas amostras carbonáticas. Uma amostra sem diagênese, proveniente de um afloramento da região do parque nacional Torres del Paine na Patagônia chilena (TP3 C Base). A outra amostra é proveniente da Bacia de Campos, mais especificamente do poço Fragata (6-DEV-18PA-RJS 5099.280) que se formou nas mesmas condições que as amostras da patagônia.

As amostras utilizadas nesse trabalho foram fornecidas pelo Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná.

Para os procedimentos pré-experimentais, a metodologia aplicada foi baseada em Veiga (2017). As amostras foram cortadas nas dimensões 15 mm x 15 mm x 30 mm. O tamanho foi selecionado baseado tanto no tamanho ideal para o porta amostra do reator, quanto para os equipamentos do Micro-CT e MEV. Logo após, as amostras foram lavadas por 15 minutos em um banho ultrassônico e secadas em estufa a 60 °C por 12 horas.

Em seguida, as amostras foram submetidas às análises de microtomografia computadorizada de raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura para obtenção de informações sobre a morfologia da amostra antes

do escoamento, destacando-se que as amostras também passaram por essas análises após o escoamento.

### 3.1.1. Contextualização geológica

#### 3.1.1.1. Amostra TP3 C base

O parque nacional Torres del Paine no Chile que é um complexo de lagos localizado na região da Patagônia. A amostra utilizada é de um afloramento na região do Lago Sarmiento.

Solari *et al.* (2010) relata que o lago Sarmiento tem algumas características como, por exemplo, ele está localizado próximo a outros lagos numa região onde a taxa de evaporação anual é maior que a taxa de precipitação, o que gera uma maior concentração iônica; as rochas subjacentes da bacia fazem parte da formação Cerro Toro, onde sucessões marinhas fornece carbonatos às suas águas através da lixiviação. O lago Sarmiento, assim como outros lagos do mesmo parque, está desconectado de outros rios ou fontes de águas. Sendo assim, a principal fonte de água é a chuva.

Segundo Campos *et al.* (1994), o lago Sarmiento tem uma profundidade máxima de 312 m com uma temperatura média na superfície que varia de 6,2 °C no inverno, a 12 °C no verão. É considerado um lago sub-salino e alcalino com uma salinidade média de 1,9 mg/l e um pH entre 8,3 a 8,7.

Airo (2010) relaciona o lago Sarmiento a uma regressão glacial a qual forneceu sedimentos para a região. O autor ainda destaca a existência de microbialitos mortos expostos nos mais de 70 km de margem onde podem ser encontrados carbonatos retalhados impuros. Esses corpos carbonáticos chegam até 8 m de altura, o que é resultado da queda do nível de água do lago nos dois últimos milênios.

A amostra analisada foi colhida na borda oeste do lago Sarmiento (72° 41' 16,900" W 50° 59' 57,600" S) de um afloramento que foi denominado em campo de TP3. Esse edifício carbonático foi dividido do topo à base, em A, B, C e D sendo A o topo do edifício e D a base. Com o auxílio de uma furadeira foram recolhidas amostras de cada porção. A amostra utilizada neste trabalho foi retirada da porção C (FIGURA 6). Esse corpo carbonático possui porosidade



visível a olho nu, do tipo *vug*, ou seja, podem conter poros em escalas de centímetros. As rochas carbonáticas presentes na margem do lago não passaram pelos processos diagenéticos sendo assim, não houve processo soterramento, compactação e cimentação, preservando a sua porosidade primária e sua estrutura cristalina original. Esses carbonatos foram gerados em condições ambientes de temperatura e pressão e permaneceram nas mesmas condições até a sua coleta.

FIGURA 6 - Amostra TP3 C-Base proveniente de um afloramento na Patagônia chilena



A amostra TP3 C Base, trata-se de um carbonato composto majoritariamente por calcita magnesiana com a presença de aragonita e quartzo em menor proporção.

O contexto geológico na qual a amostra foi gerada, serve como análogo para a formação dos carbonatos presentes nos reservatórios do pré-sal, que também foram geradas em ambientes lacustres. Estudos utilizando amostras deste contexto geológico, contribuem para o entendimento de como as formações do pré-sal foram geradas e os fenômenos que ocorreram durante a invasão de fluido durante o soterramento.

#### 3.1.1.2. Amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280

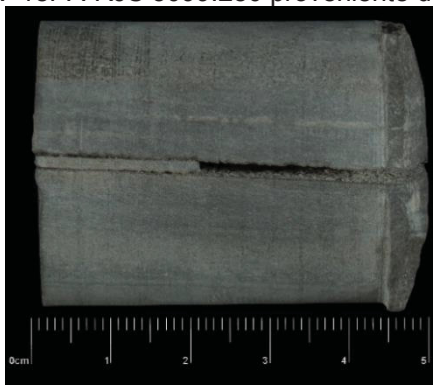
A Bacia de campos está localizada na margem continental leste do Brasil e se estende desde o Alto de Vitória no estado do Espírito Santo até o Alto de Cabo frio no estado do Rio de Janeiro, e compreende uma área de aproximadamente 115.800 km<sup>2</sup> (ALVARENGA *et al.*, 2016).

A formação Macabu, localizada na bacia de Campos, foi originalmente formada por depósitos em um ambiente alcalino lacustre, em um clima árido e a condições ambientes de temperatura e pressão. Nessa formação encontram-se intervalos de calcita fascicular e agregados de esferulitos, intercalados com sedimentos clásticos que foram retrabalhados a partir de precipitados. Inicialmente, esses carbonatos foram interpretados por diversos pesquisadores como estromatólitos microbianos e em seguida reinterpretados como precipitações controladas pela geoquímica das águas lacustres. (LIMA et al. 2019)

O poço Fragata está localizado na bacia de campos na formação Macabu. A amostra foi coletada através de testemunhagem de poço a uma profundidade de 5099 m. A amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 (FIGURA 7) trata-se de um calcário laminado com fases esferulíticas composta majoritariamente por dolomita, calcita e quartzo.

A amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 se formou em um ambiente tão raso quanto a amostra TP3 C Base, porém esta passou por processos diagenéticos. No soterramento, a amostra foi submetida a esforços mecânicos os quais retrabalharam sua estrutura cristalina de modo a acomodar os esforços aos quais foi submetida durante o processo.

FIGURA 7 - Amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 proveniente da Bacia de Campos.



### 3.2. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO REATIVA

Nesse estudo foram utilizadas duas condições: solução dessalinizada e salinizada. A solução 1 trata-se de água tipo 1 obtida através do equipamento *Aquapur Evolution AQ300*.

Já a solução 2, trata-se de uma solução salina que foi preparada com água tipo 1 e cloreto de sódio (NaCl). O cloreto de sódio (CAS 7647-14- 5), do fornecedor Neon, foi dissolvido em água com ajuda de um agitador de forma a apresentar concentração de 1 mol/L.

Para a solubilização de CO<sub>2</sub> nas fases líquidas, foram utilizadas duas colunas de absorção recheadas com anéis de *raschig* que opera a condições de temperatura e pressão ambientes (FIGURA 8).

FIGURA 8 - Coluna de absorção recheada com anéis de *raschig*

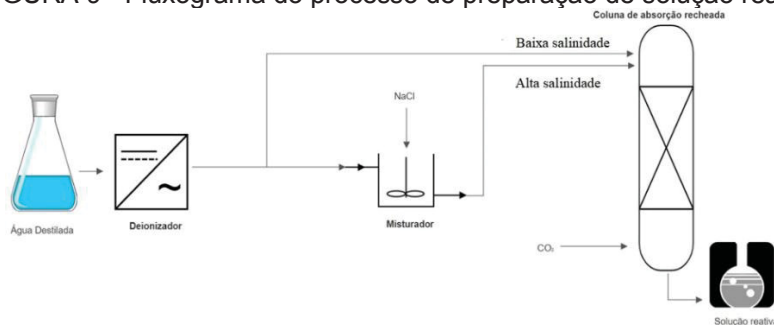


Uma das colunas foi utilizada exclusivamente para a preparação da solução 1. Já a outra coluna foi utilizada exclusivamente para a preparação da solução 2, para não haver contaminação de NaCl que poderia ter se precipitado nos anéis de *raschig*.

O CO<sub>2</sub> gasoso é alimentado na seção inferior da coluna e a fase líquida é alimentada no topo da coluna. Os anéis de *raschig* promovem o contato entre as duas fases facilitando assim, a solubilização do gás no líquido. O produto de fundo é a fase líquida de água e CO<sub>2</sub> com pH em faixa ácida.

Na FIGURA 9 a seguir, é possível verificar todo o fluxograma do processo de produção da solução reativa.

FIGURA 9 - Fluxograma do processo de preparação de solução reativa.



### 3.3. ANÁLISES MORFOLÓGICAS

Nesta seção serão descritas as técnicas de análises da morfologia da amostra com o objetivo de rastrear as alterações entre os escoamentos.

#### 3.3.1. Microtomografia computadorizada de raios X (micro-CT)

Segundo Neto *et al.* (2011), a técnica de microtomografia computadorizada de raios X, que também é conhecida como tomografia computadorizada de alta resolução, é uma técnica que permite a visualização em 3 dimensões de sessões microtomográficas do interior da amostra visando manter a integridade desta, além de permitir análises de volume e área. Com desenvolvimento recente da técnica, é possível aplicá-la em materiais de alta densidade como rochas, permitindo aplicações nos estudos da porosidade. O estudo de porosidade através de microtomografia computadorizada de raios X permite observações quantitativas e qualitativas em microescalas referente ao volume de poros, conectividade, distribuição, forma e área superficial.

Ainda de acordo com os autores, a radiação produzida é realizada de forma artificial através da aceleração de elétrons contra um metal com elevado número atômico. Isso gera uma radiação eletromagnética com alto potencial de penetrar materiais. Os feixes de raios X são um conjunto de fótons gerados no processo, e a atenuação desse feixe ocorre conforme ele atravessa a matéria, que pode ocorrer tanto uma absorção como uma dispersão de feixe. Diferentes materiais vão gerar atenuações distintas devido à variação de densidade e do número atômico, que são parâmetros que vão determinar o grau de absorção. A variação da intensidade do feixe que é medida pelo receptor é medida através da seguinte equação:

$$I = I^0 e^{-\mu_0 x_0} \quad [6]$$

Onde  $I$  é a intensidade sem a atenuação,  $I^0$  é a intensidade após a atenuação,  $\mu_0$  é o coeficiente de atenuação linear e  $x_0$  é a espessura do material analisado.

Na microtomografia são coletados os dados matemáticos das projeções de raios X, os quais são utilizados na projeção de cortes transversais e perpendiculares à direção axial do material. A microtomografia computadorizada de raios X fornece informações de atenuação média de pequenos elementos de volume do objeto, garantindo assim uma maior precisão quando comparado a outras técnicas.

O microtomógrafo de raios X utilizado, foi um do modelo *Skyscan 1172* da marca *Bruker* (FIGURA 10) com fonte de raios X de 20-100 kV, 10W e precisão de até 5,03 micrometros, o qual contém um filtro de alumínio entre a fonte de raios X e a amostra. Esse filtro serve para promover a redução dos efeitos de endurecimento do feixe (*beam hardening effect*), o que afeta diretamente a qualidade da imagem obtida.

Machado *et al.* (2014) fizeram um estudo de investigação de perda de informações da estrutura da amostra em diferentes resoluções. Os autores dizem que em altas resoluções de aquisição há uma menor perda de informações comparado a menores resoluções. Sendo assim, neste trabalho, as amostras foram submetidas a microtomografia computadorizada de raios X com resolução de aquisição de imagem com pixel de 5,99 micrômetros que é dita alta resolução, e a mais apta a identificar as mais pequenas variações de porosidade e geometria da rocha após o escoamento.

Segundo Neto *et al.* (2011), a limitação desta técnica, para o estudo da porosidade, é a resolução atingida na amostra que pode não atingir o menor tamanho de poro. Se a resolução não for suficiente para representar os menores poros, pode haver problemas na etapa de binarização da imagem. Porém, mesmo com essa limitação, a técnica mostra-se eficaz nos estudos de porosidade de amostras rochosas.

FIGURA 10 - Microtomógrafo modelo *Skyscan 1172*



TABELA 5. Parâmetros para aquisição das imagens de micro-CT

<b>Parâmetros utilizados para aquisição de dados</b>	
Tipo de filtro	Alumínio 0,5 mm
Rotação da câmera	A cada 0,25° até 180°
Tempo de aquisição	04:52:00 h
Tamanho do pixel	5,99 $\mu\text{m}$
Corrente	89 kV
Amperagem	112 mA

### 3.3.2. Microscopia eletrônica de varredura

Dedavid *et al.* (2007) explicam que esse método consiste em um feixe de elétrons que possuem pequenos diâmetros os quais exploram a superfície da amostra de forma detalhada, ponto a ponto por linhas sucessivas. O sinal do detector é transmitido a uma tela catódica cuja varredura encontra-se em perfeita sincronia com a varredura do feixe incidente. Através de bobinas de deflexão, pode-se guiar o feixe para fazer a varredura da amostra através de uma malha retangular. O sinal é resultante da interação da amostra com o feixe que incide sobre esta. Então, o sinal é enviado ao detector o qual modula o brilho de modo a permitir a observação da imagem. A fonte de elétrons na maioria dos equipamentos, geralmente é um filamento de tungstênio aquecido. O feixe é acelerado devido à uma tensão entre o filamento e o ânodo. Esse feixe é focalizado na amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas. As lentes possuem um *spot* normalmente menor que 4nm. Quando o feixe interage com a amostra produz elétrons e fótons que são captados por detectores e então convertidos em imagem. Pode-se utilizar diversos tipos de detectores. O tipo de detector utilizado nesse trabalho foi o detector por dispersão de energia (EDS).

Os mesmos autores ainda expõem que a técnica EDS considera o princípio de energia de um fóton ( $E$ ) relacionando-se com a frequência eletromagnética pela relação:  $E = h\nu$ , onde  $h$  é a constante de Planck. Os fótons com energias correspondentes a todo o espectro de raios X chegaram ao detector quase que simultaneamente, e o processo de medida é rápido, isso possibilita análises de comprimentos de ondas de forma simultânea. A análise por EDS permite ao usuário identificar a composição da amostra analisada, mesmo que qualitativamente em diversos pontos da amostra, o que tem

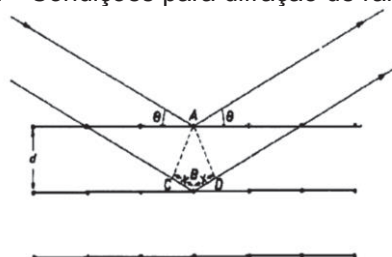
ganhado destaque em diversos campos de pesquisa por ser um método não-destrutivo.

Esse método foi incorporado as análises com o objetivo de rastrear as alterações químicas na superfície da amostra sem a necessidade de destruição desta, e assim, poder-se reutiliza-la para outros ensaios.

### 3.3.3. Difração de raios X

A técnica da difração de raios X consiste na incidência de elétrons sobre um cristal, o qual dispersa a energia a depender das propriedades geométricas dos arranjos cristalinos deste material (FIGURA 11). A relação entre essas propriedades geométricas e a dispersão de energia é descrita na lei de Bragg.

FIGURA 11 - Condições para difração de raios X.



FONTE: Sena (2008)

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad [7]$$

No qual  $n$  é um número correspondente a ordem da difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de Bragg.

A posição e a intensidade da reflexão são variadas a partir do rearranjo unitário da célula dos átomos. A partir destes é possível plotar um difratograma através do qual é possível analisar e obter informações sobre a estrutura cristalina do material. Essa técnica é amplamente utilizada na geologia para identificação do material analisado.

Sendo assim, neste trabalho foi utilizado o equipamento Difractômetro Panalytical, modelo EMPERYAN, com ânodo de Cu ( $\text{Cu K}\alpha 1 = 1,5406 \text{ \AA}$ ) e gerador de tensão e corrente ajustados para 40 kV e 40 mA respectivamente. O difratograma foi interpretado com a utilização do software *X'Pert High Score Plus Data Collector* com o objetivo de identificar as fases minerais presentes

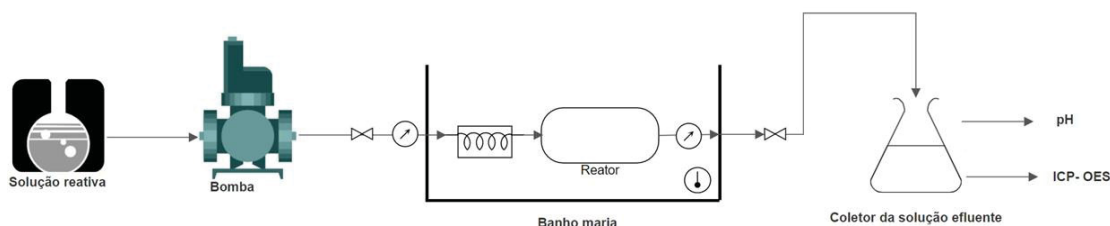


na amostra antes do escoamento. Como o método é destrutivo, ou seja, a amostra precisa ser moída para a realização da análise, a caracterização pós-reação, só foi realizada após todos os ensaios com as amostras.

### 3.4. UNIDADE EXPERIMENTAL

A solução reativa é alimentada no reator com a ajuda de uma bomba HPLC sob vazão e pressão controladas, em seguida, a mistura passa por um trocador de calor submerso em banho-maria no qual também se encontra o reator, dessa forma, o fluido atinge a temperatura desejada antes de seguir para o reator, o qual possui a amostra rochosa em seu leito. Sensores de temperatura e pressão compõem o sistema os quais são monitorados durante o escoamento. A perda de carga no reator também é monitorada no reator e a solução efluente é recolhida em um coletor e seu pH é determinado e parte deste segue para a análise de concentração de íons (FIGURA 12).

FIGURA 12 - Representação do sistema de escoamento reativo



O sistema é composto por um reator tubular de leito fixo usinado em aço AISI 316 o qual suporta pressões de até 400 bar (FIGURAS 13, 14 e 15).

FIGURA 13 - Vista explodida do reator

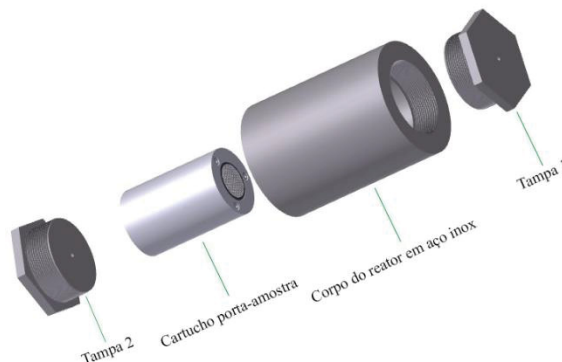


FIGURA 14 - Vista explodida do porta amostra de teflon



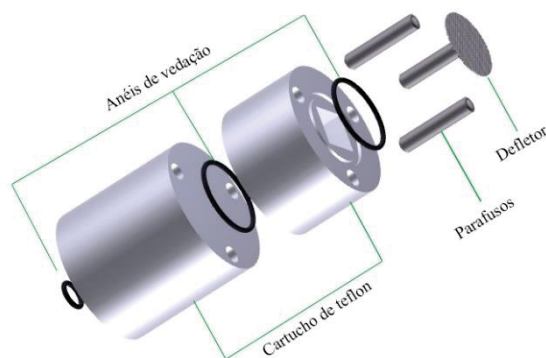
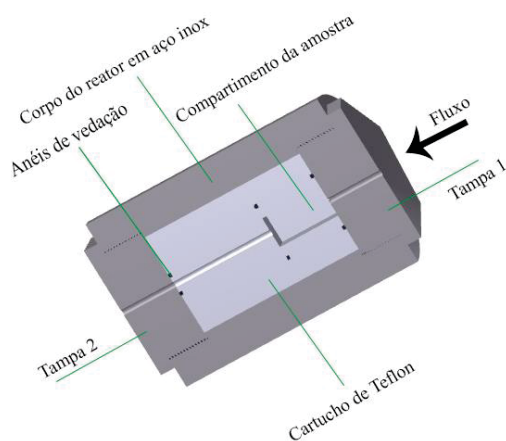
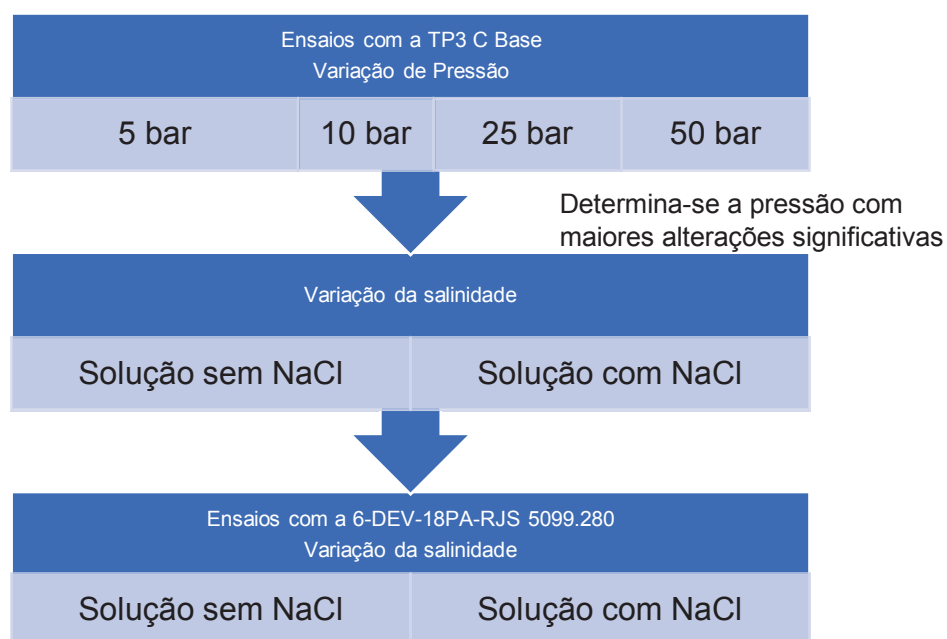


FIGURA 15 - Corte transversal do reator fechado.



Os experimentos foram realizados conforme as etapas descritas na FIGURA 16.

FIGURA 16 - Etapas das análises



Antes dos escoamentos sob pressão, realizou-se o escoamento apenas com água tipo 1 sem a pressurização do reator com o objetivo de verificar o se apenas a água tipo 1 causaria alguma alteração nas amostras.

A amostra cortada é levada ao reator. Em seguida, foi iniciada a injeção de fluido. Primeiramente, foi injetado apenas água deionizada com o objetivo de expulsar todo ar que possa estar contido nas conexões da unidade experimental e nos poros da amostra. Logo após, foi iniciado a primeira etapa de injeção da solução reativa a 1 mL/min garantindo assim, o escoamento em regime laminar, a fim de comparar com outros estudos realizados anteriormente, e disponibilizar dados que possam ser utilizados em simulações aplicando os princípios de permeabilidade descritos por Darcy. A solução foi injetada na amostra a 60 °C por um período de 8 horas.

Farias *et al.* (2019) encontraram evidências de que cristais de calcita foram precipitados em rochas carbonáticas do pré-sal a faixas de temperatura de 46 a 73°C. Sendo assim, determinou-se a temperatura desde trabalho a fim de ver efeitos similares ao descritos pelo autor. Diversos autores como, por exemplo, Luquot; Gauze (2009) e Wang *et al.* (2013) realizaram ensaios de escoamento reativo por períodos superiores a 160 horas, porém para manter a segurança operacional durante os ensaios, limitou-se o tempo neste trabalho a 8 horas.

Após a reação, foi iniciado o processo de despressurização do sistema, sendo feito de forma lenta até que seja atingida a pressão atmosférica. Então a amostra foi removida do reator e levada para a estufa para secar. Após os ensaios feitos com a solução 2, a amostra foi lavada com água deionizada e mantida em banho com água deionizada por 12 horas, pois segundo Veiga (2017) esse é o tempo necessário para que se possa diluir quaisquer sais solúveis que possam ter sido formados durante o processo de despressurização, e só então, levada à estufa.

Foi calculada uma estimativa para o número de Reynolds considerando porosidade uniforme na amostra, de acordo com a equação a seguir:

$$Re = \frac{v_s \rho D_{eq}}{\mu} \quad [8]$$

Onde  $v_s$  é a velocidade superficial do fluido,  $\rho$  a densidade,  $\mu$  é a viscosidade, e  $D_{eq}$  o diâmetro equivalente para o meio poroso. Esse parâmetro foi calculado considerando vazão de 1 ml/min e temperatura do fluido de 60°C.

Também foi realizada a análise do fluido reacional antes e depois do escoamento reativo com o objetivo de identificar as variações provenientes dos fenômenos de precipitação e dissolução de carbonatos.

### 3.5. ANÁLISE DO MEIO REACIONAL

Com o objetivo de verificar os fenômenos reacionais no reator, foram realizadas análises no fluido reativo antes e após a reação. Para isso, verificou-se o pH do fluido e a concentração de íons por ICP-OES.

Para verificar a variação do pH na amostra, foi utilizado um sensor de pH acoplado a um sistema de Arduino. Após a calibração do sensor com soluções tampão, foi medido o pH do fluido tanto antes, quanto ao final do experimento, para verificar indícios de dissolução ou precipitação.

Além disso, também foi realizada a análise da concentração de íons por ICP-OES com a finalidade de verificar a variação da concentração de  $Ca^{+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^{+}$  e  $Fe$  após o escoamento reativo. A concentração dos íons de  $Ca^{+}$ ,  $Mg^{2+}$  foram feitas, pois estes íons estão diretamente relacionados a dissolução ou precipitação de minerais carbonáticos durante os ensaios. Já a concentração de  $Na^{+}$  foi analisada, pois um dos objetivos deste estudo é verificar o efeito da salinidade através da solubilização de NaCl na solução reativa, sendo assim, é importante identificar as variações da concentração desse íon nas amostras de modo a verificar como se deu a transferência de massa no experimento. A concentração dos íons de  $Fe$  foi realizada com o objetivo de verificar possíveis interferências do material do reator durante o escoamento.

Para as análises foram recolhidas amostras de 50 mL dos fluidos antes da reação, e o mesmo volume dos produtos efluentes do reator. Essas amostras foram acidificadas com ácido nítrico a 5% do volume da amostra e armazenadas a uma temperatura média de 5°C. Segundo Wang *et al.* (2013), o ácido nítrico previne a precipitação mineral nas amostras líquidas. As análises foram realizadas com o equipamento *Varian* modelo *Agilent 720-ES*.

### 3.6. PROCESSAMENTO DE IMAGENS DE MICROTOMOGRAFIA

As imagens obtidas através do microtomógrafo de raios X foram processadas utilizando o software *NRecon reconstruction* versão 1.6.10, cujo algoritmo é baseado em Feldkamp *et al.* (1984). Esse software é fornecido pela própria marca do equipamento *Skyscan*, o qual reconstrói a imagem através de fatias tomográficas.

Após a aquisição das fatias tomográficas, abrem-se os arquivos com o software citado acima. As fatias são empilhadas de modo a formar um volume 3D do objeto analisado. No entanto, o processo de aquisição da microtomografia computacional pode causar efeitos indesejáveis que são refletidos na imagem como, por exemplo, o endurecimento do feixe de raios X.

Souza (2015) diz que quando um feixe de raios X policromático passa através de um material, as energias mais baixas são absorvidas, tornando a energia média maior conforme atravessa o material. Isso causa o efeito nas imagens de microtomografia de raios X chamado de efeito de endurecimento do feixe ou *beam hardening effects*, que é basicamente a visualização das bordas de uma amostra mais claras e o centro mais escuro., conforme FIGURA 17a. Esse efeito foi corrigido com o software *Nrecon* que possui uma ferramenta específica para esse caso. Essa correção é necessária para que se tenha uma análise de imagem precisa. Outro efeito que pode ser causado durante a aquisição de imagens, são os chamados *ring artefacts*.

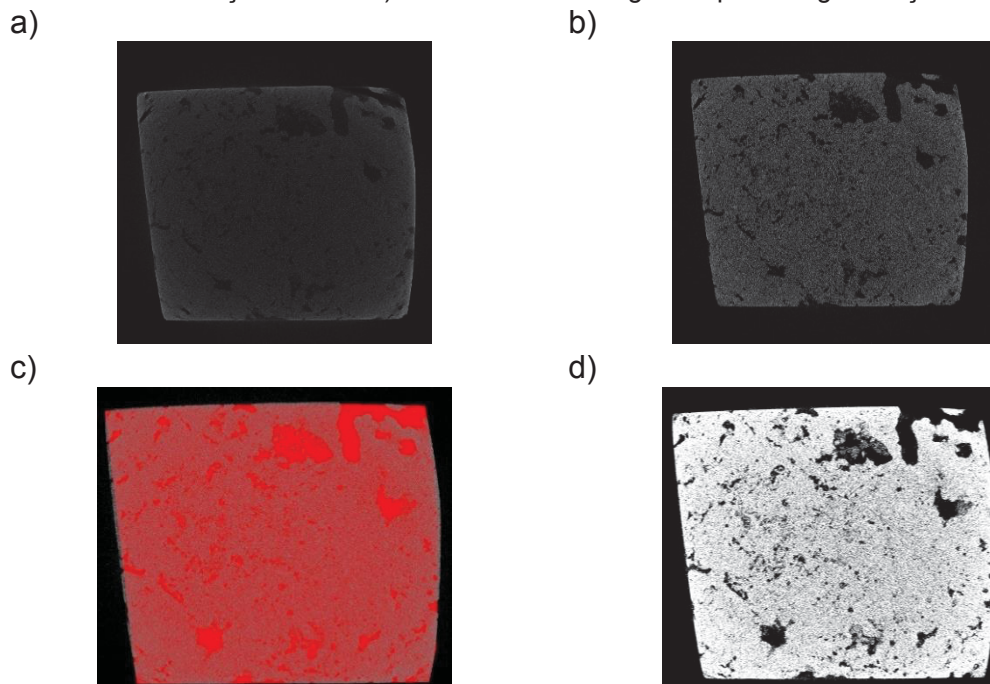
Santos (2015) diz que os *rings artefacts* são gerados devido a variação da sensibilidade de alguns pixels durante a aquisição de dados, esses podem ser chamados de pixels defeituosos. É possível verificar esse efeito nas imagens de tomografia pois, estes causam efeitos circulares. Esse efeito é corrigido também dentro do software através da ferramenta que leva o nome da distorção. Essas correções foram realizadas, e então as imagens seguiram para e logo após, foram submetidas aos cálculos.

As análises das fatias foram realizadas com o auxílio do software *CT Analyzer* 64-bit versão 1.14.4.1 que também é fornecido pela *Skyscan*. Para os cálculos dos parâmetros desejados, através das imagens, seguiu-se o seguinte procedimento:

- Empilham-se as fatias tomográficas de modo a formar um objeto 3D da amostra.
- São determinadas as regiões de interesse (ROIs) que reunidas formam o volume de interesse (VOI). A região de interesse é a região delimitada para realização dos cálculos dentro de uma fatia de microtomografia. É necessário a determinação do ROI dentro da imagem para que nos cálculos não sejam levados em consideração o espaço vazio externo à rocha (FIGURA 17c).
- Através do histograma da imagem, é definida a porção de rocha que é representada em escala cinza e também a porção que representa o espaço vazio.
- Aplica-se o processo de binarização em cada fatia através do valor de *Threshold* (FIGURA 17d).
- São feitas as análises de morfometria dentro do VOI as quais destacam-se, porosidade, conectividade, diâmetro de poros e volume da rocha e grau de anisotropia.

Pode-se verificar as etapas na FIGURA 17 a seguir:

FIGURA 17 - Etapas do tratamento de imagem de microtomografia: A) Imagem de tomografia sem tratamento antes da reconstrução b) fatia da microtomografia após a reconstrução c) Definição do ROI d) Fatia de microtomografia após a segmentação

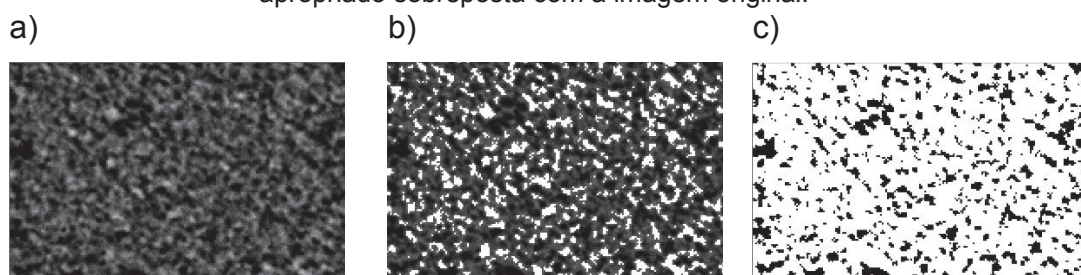


Segundo Machado *et al.* (2014), não existe um método padrão para determinação do valor do *threshold* no momento da binarização. Os valores

variam em uma escala de cinza, de 0 a 255, sendo 0 o valor referente aos pixels mais escuros e 255 aos mais claros.

Para a escolha do *threshold* apropriado, a imagem foi ampliada em 40x para que os menores poros fossem visíveis e definidos. Em seguida, aplicaram-se diferentes valores de *threshold* para a binarização da imagem. A imagem original foi sobreposta com a imagem binarizada e então foi determinado se o valor do *threshold* escolhido compreende toda a estrutura rochosa da amostra (FIGURA 18).

FIGURA 18 - Procedimento para escolha do valor de *threshold* apropriado. A) Imagem original ampliada em 40x b) imagem binarizada com um valor de *threshold* inapropriado sobreposta com a imagem original c) Imagem binarizada com um valor de *threshold* apropriado sobreposta com a imagem original.



Nota-se que na imagem 18b, o valor de *threshold* aplicado gerou uma imagem binarizada (em cor branca) que não corresponde totalmente a estrutura rochosa (cor cinza) deixando parte da estrutura rochosa sem representação. Porém, com o valor de *threshold* aplicado na FIGURA 18c, a estrutura rochosa é melhor representada de forma a não deixar nenhuma parte sem representação mesmo com a sobreposição da imagem original e da imagem binarizada. Após diversos testes com as imagens obtidas, foi determinado que o melhor intervalo que consegue representar as variações na amostra, foi de 43 a 255.

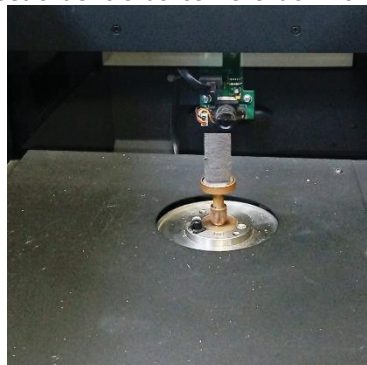
### 3.6.1. Determinação das áreas dissolvidas nas imagens de micro-CT

Para a comparação do antes e do depois das fatias tomográficas adquiridas em diferentes momentos, foi assegurado que as imagens tinham o mesmo tamanho, resolução e o perfeito alinhamento para a sobreposição das duas imagens de modo a identificar as regiões que foram dissolvidas.



Ter imagens perfeitamente alinhadas pode ser desafiador partindo do princípio que a amostra é colocada manualmente no equipamento, e nem sempre é colocada exatamente na mesma posição milimétrica em cima do suporte para amostras (FIGURA 19). Por isso, utilizou-se uma ferramenta capaz de fazer a correção do alinhamento das imagens obtidas em diferentes momentos antes da sobreposição.

FIGURA 19 - Amostra dentro da câmara do microtomógrafo



Foi utilizado o software *DataViewer v. 1.5.1.2* um software fornecido pela *Bruker*, que possibilita o alinhamento das imagens de microtomografia obtidas entre as reações. No software *DataViewer* abriu-se as imagens de duas aquisições simultaneamente em fatias ortogonais e estas foram sobrepostas de modo a compor uma imagem em 3D.

Então as imagens foram giradas, reposicionadas na mesma direção, e com isso, assegurou-se que as imagens estavam perfeitamente alinhadas.

Importante destacar que o giro da imagem pode causar perda de resolução, porém segundo Bruker (2014), o software foi otimizado para evitar a perda de características da amostra provocados pelo giro da imagem. A partir disso, salvou-se as alterações nas fatias e então foram identificadas as regiões onde houve dissolução. Criou-se fatias tomográficas apenas com as regiões que foram dissolvidas.

O perfeito alinhamento é importante quando se trata de análises de escoamento reativo, pois só é possível determinar as regiões dissolvidas através da sobreposição das mesmas, e consequentemente identificar perfis de dissolução.

### 3.6.2. Representação de objetos em 3D

Para a representação do objeto em 3D, utilizou-se o software *CTVox*, fornecido pela *Bruker*. Com esse software abriu-se as fatias tomográficas de mesmo formato de imagem. Então as fatias foram empilhadas com o objetivo de visualizar o volume completo da amostra em 3D em diferentes ângulos. Para isso, a imagem foi rotacionada nos eixos x, y e z. Através das ferramentas disponibilizadas no software, foi possível verificar regiões com diferentes atenuações de raios X, perceber os objetos mais e menos densos dentro da amostra e representa-los em diferentes tonalidades de cores.

Além disso, foi gerado um volume 3D apenas com as fatias das regiões dissolvidas criadas com o software *DataViewer*, e assim, visualizou-se os caminhos preferenciais do fluxo.

### 3.6.3. Cálculo da porosidade

Após o tratamento de imagens, foi dado início ao cálculo das propriedades morfológicas das amostras.

A porosidade de uma fatia  $j$  segmentada é dada pela seguinte relação:

$$\phi_j = \frac{class_0}{(class_0 + class_1)} \quad [9]$$

Onde  $\phi_j$  é a porosidade a partir das imagens,  $class_0$  representa o número de pixels atribuído ao poro e  $class_1$  representa o número de pixels atribuído a fase sólida (SINGH *et al.*, 2018).

Com o software utilizado quantificou-se os poros que estavam conectados de alguma forma com a superfície exterior, chamados de porosidade aberta, e os poros isolados, chamado de porosidade fechada.

A porosidade aberta é dada por:

$$\phi_a = \frac{\text{Volume de poros abertos}}{\text{Volume total da amostra}} \quad [10]$$

A porosidade fechada é dada por:



$$\phi_f = \frac{\text{Volume de poros fechados}}{\text{Volume total da amostra} - \text{Volume de poros abertos}} \quad [11]$$

Além disso, foi determinada a geometria dos poros, os respectivos diâmetros médios e os respectivos volumes relacionados a esses diâmetros. Bruker (2013) explica que essa análise é realizada através do cálculo do diâmetro da maior esfera que cabe no poro, então é relacionado esse diâmetro ao volume do poro analisado.

A análise da geometria dos poros vem sendo estudada, pois o entendimento deste parâmetro é de fundamental importância para entender os efeitos do escoamento relativo especialmente em rochas carbonáticas que são altamente heterogêneas neste quesito.

Vogel (2002) destaca que o conhecimento da topologia dos poros é uma informação crucial quando se trata de transporte em meio poroso e a forma como os poros são conectados entre si, pode ser até mais importante que sua quantidade e tamanho.

#### 3.6.4. Conectividade

A conectividade definida como o número de ramificações no interior da amostra analisada, que é obtida através da diferença entre o número de pontes entre dois poros e o número de poros (FELDKAMP *et al.*, 1989).

#### 3.6.5. Grau de anisotropia

Blach *et al.* (2020) dizem que a anisotropia dos poros em rochas sedimentares pode ser alterada pelos mecanismos de compactação causados pela carga gravitacional das camadas sedimentares e do *stress* tectônico. Os autores ainda expõem que a anisotropia do poro é mais enigmática que a porosidade pois depende tanto do tamanho do poro quanto do tipo de poro.

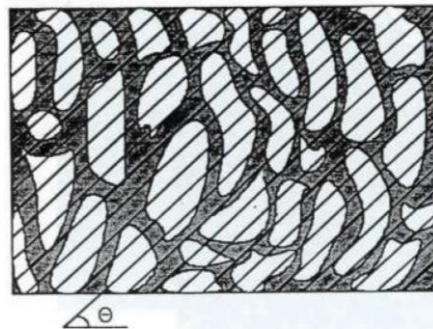
Veiga (2017) explica que essa variável é importante quando se trata de ensaios de dissolução em rocha para identificar o favorecimento de caminhos preferenciais durante os experimentos.

A isotropia é um parâmetro de medida em 3D que está relacionado a presença ou falta de alinhamento entre preferencial da estrutura analisada em relação a um eixo direcional. Se a isotropia predominar no volume analisado, isso significa que ao traçar uma linha que passe através do volume em qualquer direção em 3 dimensões, esta fará um número semelhante de interseções na fase sólida.

Por exemplo, uma caixa de bolas de gude de mesmo diâmetro seria isotrópica, pois qualquer linha que atravessasse o saco, em qualquer direção, fará o mesmo número de interseções nas fases sólidas, uma vez que essas bolas são esféricas e seguem o mesmo padrão de alinhamento.

O comprimento médio de duas interseções é chamado de MIL (*Mean Intercept Length*). Isso pode ser calculado pela razão entre o número de interseções em uma dada direção de uma grade e o comprimento total da grade, conforme FIGURA 20 (BRUKER, 2013).

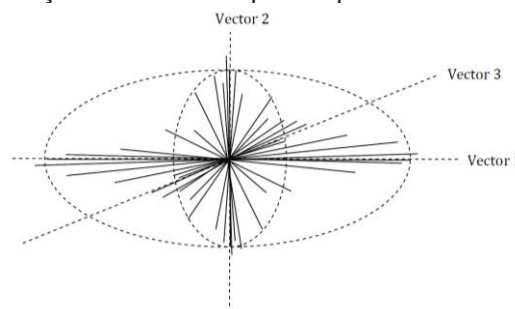
FIGURA 20. Metodologia de contagem do MIL.



FONTE: VEIGA (2017)

Harrigan e Mann (1984) descrevem a distribuição da MIL como um elipsoide. Um elipsoide é uma elipse em 3D. O elipsoide é representado através gráfico polar 3D como se fosse uma “almofada de alfinetes” do MIL (FIGURA 21).

FIGURA 21. Representação do modelo elipsoide para o cálculo do grau de anisotropia.



FONTE: Bruker (2013)

Harrigan e Mann (1984) explicam que esses elipsoides são obtidos a partir da construção de diagramas em coordenadas polares a partir da interpolação dos pontos  $(\theta, L)$ . As interseções podem ser transformadas em matrizes de valores relacionados ao número de projeções ( $n$ ) em um sistema de coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$  com uma dada direção  $(\theta)$  em um plano qualquer. As coordenadas do vetor com magnitude  $L(\theta)$  nos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$  são dadas por:  $x = L(\theta) n_1$ ,  $y = L(\theta) n_2$  e  $z = L(\theta) n_3$ . Essa condição pode ser representada em uma equação matricial da seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} n_1 & n_2 & n_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A & D & E \\ D & B & F \\ E & F & C \end{bmatrix} \begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{bmatrix} = \frac{1}{L^2(\theta)} \quad [12]$$

Os autovetores da matriz fornecem as direções principais do elipsoide, as quais são as orientações preferenciais do objeto. A partir desse princípio, o grau de anisotropia (GA) é definido através do cálculo dos o autovalores mínimo e máximo da matriz analisada.

$$GA = \left( 1 - \frac{\text{Autovalor}_{\min}}{\text{Autovalor}_{\max}} \right) \quad [13]$$

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão descritos primeiramente os resultados após as análises com a amostra TP3 C - Base. Na sequência serão apresentados os resultados das análises com a amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280.

Durante todos os experimentos, o fluido reativo foi injetado a uma vazão de 1 mL/min durante 8 horas. Sendo assim, para cada reação, foram preparados 530 mL de solução. Deste volume preparado, 480 mL foi destinado à injeção de fluido no reator, e os outros 50 mL foram destinados à análise de ICP-OES do fluido antes da reação. Do fluido efluente do reator, também foram retirados 50 mL para a análise de concentração de íons.

A solubilização de CO<sub>2</sub> nas soluções foi feita em uma coluna de absorção. Para o cálculo da fração molar de CO<sub>2</sub> nas soluções, utilizou-se o software *Aspen Plus V8.4*. Ao simular a solubilização com os parâmetros de pressão, vazão, temperatura e diâmetro dos anéis de *Raschig*, obteve-se uma fração molar de CO<sub>2</sub> de 0,021 na solução 1, e 0,018 na solução 2 ao final do processo de solubilização.

Durante os ensaios a perda de carga foi monitorada. Esta se manteve constante ao longo dos experimentos. Possíveis variações do diferencial de pressão que poderiam ter sido causadas por processos de dissolução ou precipitação, não foram identificadas pelos sensores instalados no sistema, com precisão de 1 casa decimal. Durante os ensaios com a amostra TP3 C - Base, a perda de carga se manteve constante em 0,2 bar para todas os ensaios. Já para os ensaios com a amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280, a perda de carga se manteve em 0,5 bar, também para todos os ensaios.

É possível dizer que a permeabilidade foi alterada, pois os resultados da análise de porosidade demonstraram alteração, porém não foi possível demonstrar a variação na permeabilidade a partir da variação na perda de carga devido à baixa precisão dos sensores de pressão.

Além disso, foi calculado uma estimativa para o número de Reynolds para as amostras considerando vazão constante e porosidade uniforme ao longo da amostra. Os resultados estão dispostos na tabela a seguir.

TABELA 6. Número de Reynolds para os escoamentos

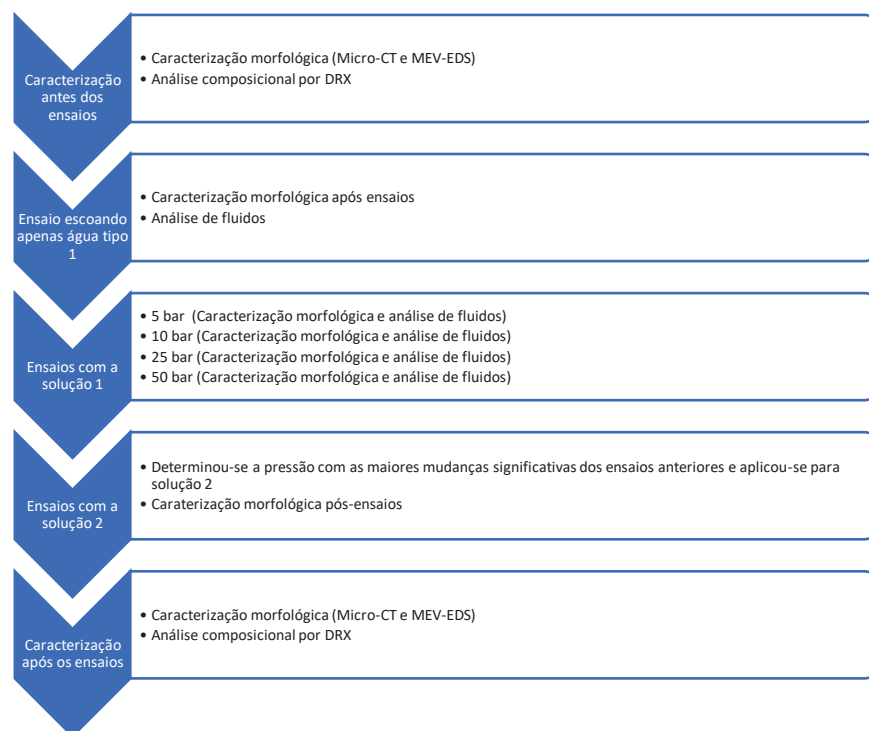
Número de Reynolds		
Fluido	TP3 C Base	6-DEV-18PA-RJS 5099.280
Água	0,102	0,057
Solução 1	0,109	0,061
Solução 2	0,094	0,053

Para todos os ensaios, o número de Reynolds demonstrou que o escoamento ocorreu em regime laminar.

#### 4.1. ENSAIOS COM A AMOSTRA TP3 C - BASE

As análises com a amostra TP3 C base seguiram as etapas descritas na FIGURA 22:

FIGURA 22. Etapa das análises com a amostra TP3 C Base



##### 4.1.1. Análise do meio reacional

Para verificar os fenômenos reativos, verificou-se a variação de concentração de íons no fluido, bem como o pH da solução, antes e depois da reação. Para isso, foram verificadas as variações em íons de  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ , e Fe. O aumento na concentração desses íons, bem como o aumento no pH,

pode indicar fenômenos de dissolução, já a diminuição, pode indicar fenômenos de precipitação.

Inicialmente, verificou-se apenas o efeito do escoamento de água tipo 1 na amostra sem a solubilização de CO<sub>2</sub>. Em seguida, verificou-se os mesmos parâmetros para as demais reações com a solução 1. Logo após, foi determinada a pressão com as maiores mudanças significativas, e então foram realizados os ensaios com a solução 2. Os resultados são encontrados nas tabelas a seguir.

TABELA 7. Análise de fluidos para reação apenas com água

<b>Água</b>			
	<b>Antes</b>	<b>Depois</b>	<b>Variação (%)</b>
Ca <sup>+</sup> (mg/kg)	1,36	3,02	122,06
Fe (mg/kg)	0,14	0,41	192,86
Mg <sup>2+</sup> (mg/kg)	0,05	0,54	980,00
Na <sup>+</sup> (mg/kg)	2,08	6,94	233,65
pH	7,66	8,14	6,26

TABELA 8. Análise de fluidos para reação a 5 bar com a solução 1

<b>5 bar</b>			
	<b>Antes</b>	<b>Depois</b>	<b>Variação (%)</b>
Ca <sup>+</sup> (mg/kg)	0,26	82,64	31.684,62
Fe (mg/kg)	<0,05	0,08	>60,00
Mg <sup>2+</sup> (mg/kg)	<0,05	7,88	>15.660,00
Na <sup>+</sup> (mg/kg)	0,64	5,51	760,94
pH	4,17	5,51	32,13%

TABELA 9. Análise de fluidos para reação a 10 bar com a solução 1

<b>10 bar</b>			
	<b>Antes</b>	<b>Depois</b>	<b>Variação (%)</b>
Ca <sup>+</sup> (mg/kg)	0,16	137,67	85.943,75
Fe (mg/kg)	<0,05	0,09	>80,00
Mg <sup>2+</sup> (mg/kg)	<0,1	8,62	>8.520,00
Na <sup>+</sup> (mg/kg)	0,37	2,89	681,08
pH	4,28	5,92	38,32

TABELA 10. Análise de fluidos para reação a 25 bar com a solução 1

<b>25 bar</b>			
	<b>Antes</b>	<b>Depois</b>	<b>Variação (%)</b>
Ca <sup>+</sup> (mg/kg)	0,13	95,76	73.561,54
Fe (mg/kg)	<0,05	<0,05	~0,00
Mg <sup>2+</sup> (mg/kg)	<0,1	5,69	>5.590,00
Na <sup>+</sup> (mg/kg)	0,25	1,46	484,00
pH	4,44	6,04	36,04

TABELA 11. Análise de fluidos para reação a 50 bar com a solução 1

50 bar			
	Antes	Depois	Variação (%)
Ca <sup>+</sup> (mg/kg)	0,55	101,89	18.425,45
Fe (mg/kg)	<0,05	<0,05	~0,00
Mg <sup>2+</sup> (mg/kg)	<0,1	5,88	>5.780,00
Na <sup>+</sup> (mg/kg)	0,48	1,63	239,58
pH	4,19	6,41	52,30

A TABELA 7 apresenta apenas os resultados do efeito do escoamento de água na amostra. Apenas o escoamento de água tipo 1 na amostra causou alterações na concentração de íons analisada. Além disso, ocorreu um aumento de 6,26% pH saindo de uma faixa neutra para uma faixa alcalina. Esse aumento deve-se a maior concentração de íons de caráter básico (Ca<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) no fluido.

Verifica-se que após o escoamento a 5 bar, houve aumento na concentração de todos os íons analisados. Nota-se que houve um aumento de 31.684,62% na concentração de cálcio e aumento superior a 15.660% na concentração de magnésio. Isso deve-se a dissolução desses minerais devido à reação com o fluido reativo na presença de CO<sub>2</sub>. Houve um aumento superior a 60% na concentração de Fe e um aumento de 760,94% na concentração de sódio. O pH variou de uma faixa de pH ácida para uma faixa neutra, devido à dissolução do Ca<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup>.

Na reação a 10 bar, notou-se um aumento drástico nas concentrações de Ca<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> comparado com as reações anteriores, sendo um aumento de 85.943,75% para a concentração de Ca<sup>+</sup> e um aumento de 8.520,00% para a concentração de Mg<sup>2+</sup>. Houve um incremento superior a 80% na concentração de Fe e de 484% na concentração de Na<sup>+</sup>.

O pH teve um incremento de 38,32%, sendo uma variação maior que na reação anterior, sugerindo uma maior dissolução com o aumento da pressão. O crescimento na concentração de Fe nas reações a 5 e 10 bar, provavelmente provém do material do reator, pois essa seria a única fonte de ferro no sistema.

Após a reação a 25 bar, verifica-se que os aumentos mais expressivos, assim como nas reações anteriores, foram nas concentrações de Ca<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, os quais tiveram incremento de 73.561,54% e 5.590,00% respectivamente.

Percebe-se que não houve alterações na concentração de Fe suficientes para serem detectadas nas análises. A variação no pH foi próxima a anterior, neste caso, 36% de aumento.

Já na reação 50 bar, verifica-se que houve um menor incremento na concentração de  $\text{Ca}^+$  quando comparado as outras reações, que neste caso, foi de 18.425,45%. Porém, o aumento da concentração de  $\text{Mg}^{2+}$ , continuou na mesma ordem que a reação anterior, que para esta reação, foi de 5.590,00%. Possivelmente ocorreu a precipitação de carbonatos ao final do experimento, durante a despressurização. Maiores pressões geram maior tempo de despressurização, e neste caso, possivelmente a despressurização favoreceu mais a precipitação quando comparado a outras reações.

Da mesma forma que na reação anterior, não houve variações significantes de Fe na amostra líquida e a variação de  $\text{Na}^+$  no fluido, foi de mesma ordem que na reação anterior. Nota-se que o pH do meio reacional teve um incremento maior que nas outras reações, neste caso, um aumento de 52,30%. Isso possivelmente se deve ao fato de que, apesar da menor concentração de  $\text{Ca}^+$  no produto efluente do reator, o ácido carbônico foi mais consumido durante a reação, promovendo reações de dissolução e precipitação. Sendo assim, ao final da reação a concentração de ácido carbônico foi menor, fazendo com que o pH aumente para faixas mais próximas à faixa neutra. Esse resultado condiz com os estudos realizados por Druckenmiller *et al.* (2005) que comprovaram que maiores pressões resultam em um aumento mais expressivo no pH do fluido após o escoamento reativo em rochas devido aos fenômenos citados anteriormente.

A faixa de pH entre 6 e 7, é a faixa a qual ocorre a transição entre dissolução e precipitação de carbonatos. Por isso, Veiga (2017) diz que se o fluido atingir essa faixa de pH, pode ocorrer a precipitação de carbonatos no processo de despressurização. Isso pode explicar os resultados da análise dos fluidos obtidos após a reação a 50 bar. Os mecanismos de dissolução e precipitação de carbonatos nessa faixa de pH é descrito por Dupraz *et al.* (2009).

A partir dos resultados anteriores, escolheu-se a pressão de 25 bar para a reação com a solução 2, pois esta pressão promoveu a dissolução sem grandes efeitos da precipitação quando comparado a pressão de 50 bar. Então,



decidiu-se que essa seria a melhor pressão para verificar se a salinidade iria favorecer a precipitação.

TABELA 12. Análise de fluidos para reação com solução 2

<b>Solução 2</b>			
	<b>Antes</b>	<b>Depois</b>	<b>Variação (%)</b>
Ca <sup>+</sup> (mg/kg)	0,63	92,98	14.658,73
Fe (mg/kg)	0,06	6,43	10.616,67
Mg <sup>2+</sup> (mg/kg)	0,13	4,46	3.330,77
Na <sup>+</sup> (mg/kg)	879,18	1026,39	16,74
pH	4,89	6,78	38,65

Nota-se que após o escoamento, houve um incremento de 14.658,73% na concentração de Ca<sup>+</sup>; 3.330,77% na concentração de Mg<sup>2+</sup>; 16,74% na concentração de Na e 10.616,67% de aumento na concentração de Fe.

Além disso, o pH também houve um incremento de 38,65% se aproximando da faixa de pH neutra. O aumento no pH para perto de faixas neutras pode favorecer a precipitação de minerais. No entanto, nota-se a grande reatividade do fluido com a amostra analisada gerando dissolução de minerais composto por Ca e Mg. A concentração de Fe na amostra teve um incremento mais expressivo quando comparado as reações com a solução 1.

O aumento da salinidade causa consequentemente o aumento da concentração iônica no sistema, o qual causa um desequilíbrio promovendo a reação entre a amostra e o fluido. Boggs (2009) afirma que a calcita e a aragonita são mais solúveis em fluidos de maior salinidade comparado a fluidos de baixa salinidade.

#### 4.1.2. Microscopia eletrônica de varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura, foram realizadas com o objetivo de verificar as mudanças físicas na superfície da amostra causadas pela dissolução ou precipitação de minerais, assim como verificar a mudança na composição química através da análise por EDS.

Inicialmente caracterizou-se a amostra antes de qualquer reação, e obteve-se a imagem da superfície e da composição química. Então realizou-se a reação apenas com água sem pressurização do reator e para verificar o efeito

desse fluido no escoamento. Os resultados de imagem e composição química comparando-se o antes e o depois, encontram-se nas figuras 23 e 24 a seguir.

FIGURA 23 - MEV-EDS da Amostra TP3 C- Base antes de qualquer escoamento a) imagem da superfície. B) Análise de EDS da superfície

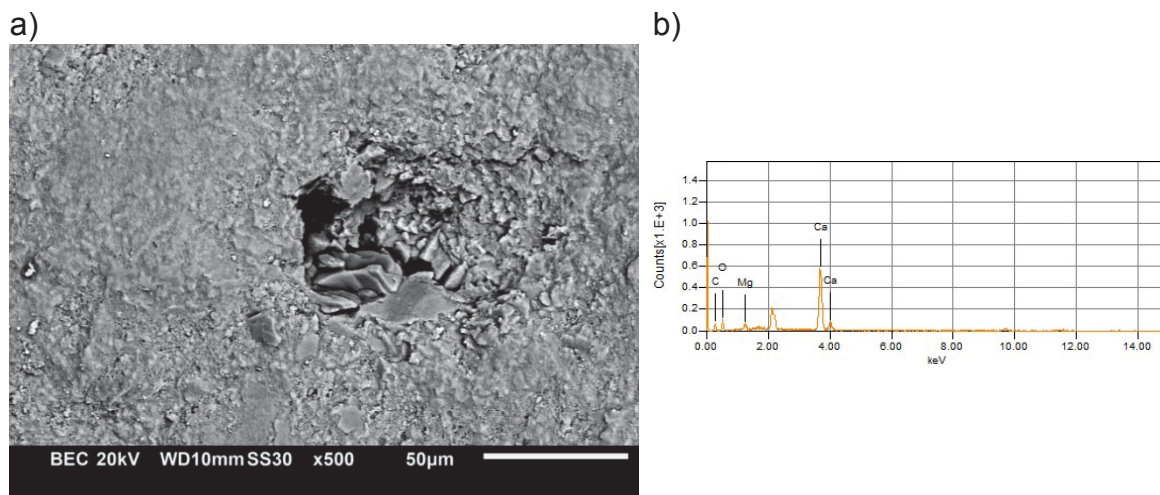
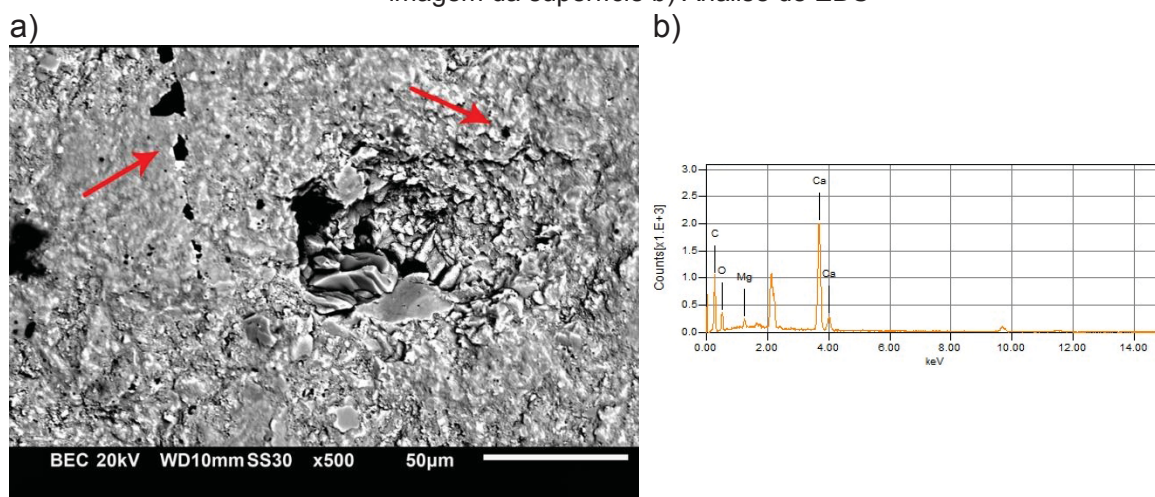


FIGURA 24 - MEV-EDS da Amostra TP3 C- Base após o escoamento de água tipo 1 a) imagem da superfície b) Análise de EDS



De acordo com as imagens da superfície da amostra antes de qualquer escoamento e da análise de EDS, foi possível perceber que os elementos que predominam na amostra são Ca e Mg, presentes na calcita e aragonita, minerais predominantes na amostra.

Após o escoamento apenas com água, houve erosão na superfície apontadas por setas na FIGURA 24a. Isso pode ser observado, pois a amostra foi metalizada com alvo de ouro, antes do escoamento. Sendo assim, se a

superfície metalizada for erodida, haverá um contraste entre a superfície metalizada e a superfície não metalizada que foi exposta após a reação, fazendo com que essa erosão seja facilmente identificada.

Através da análise de EDS, percebe-se que não houve alterações visíveis na proporção química dos elementos na amostra, então, apenas o escoamento de água durante o experimento não gerou alteração na composição química da amostra. Os picos apresentados na imagem que não foram identificados no gráfico, são picos de ouro proveniente da metalização. Foi retirada a identificação do elemento para a melhor visualização da composição da superfície analisada. O mesmo foi feito com todos os picos de ouro nas demais análises de EDS. Em seguida, deu-se início aos ensaios com a solução 1 a 5 e 10 bar conforme a seguir.

FIGURA 25 - Imagem da superfície após a reação a 5 bar a) Superfície. b) Análise de EDS

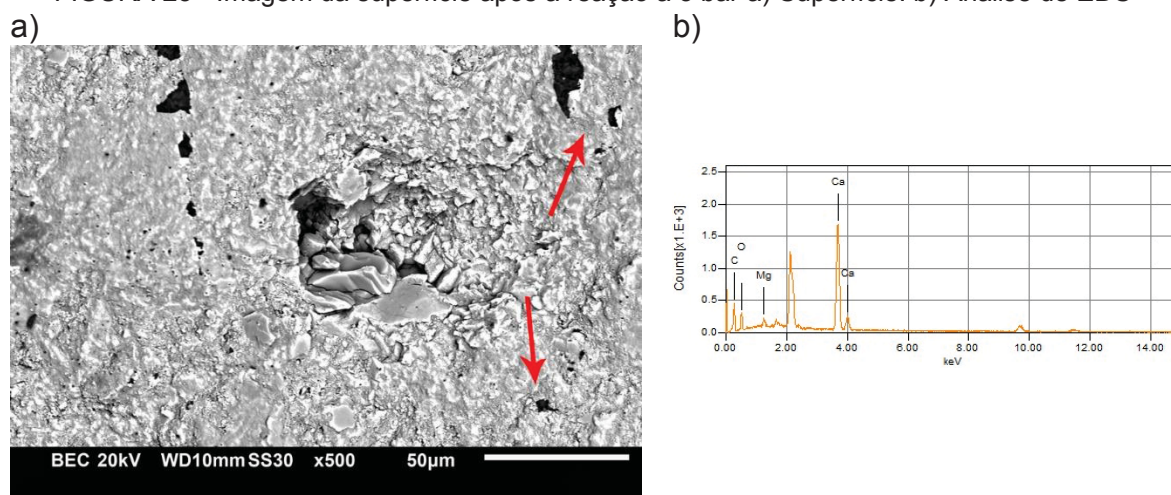
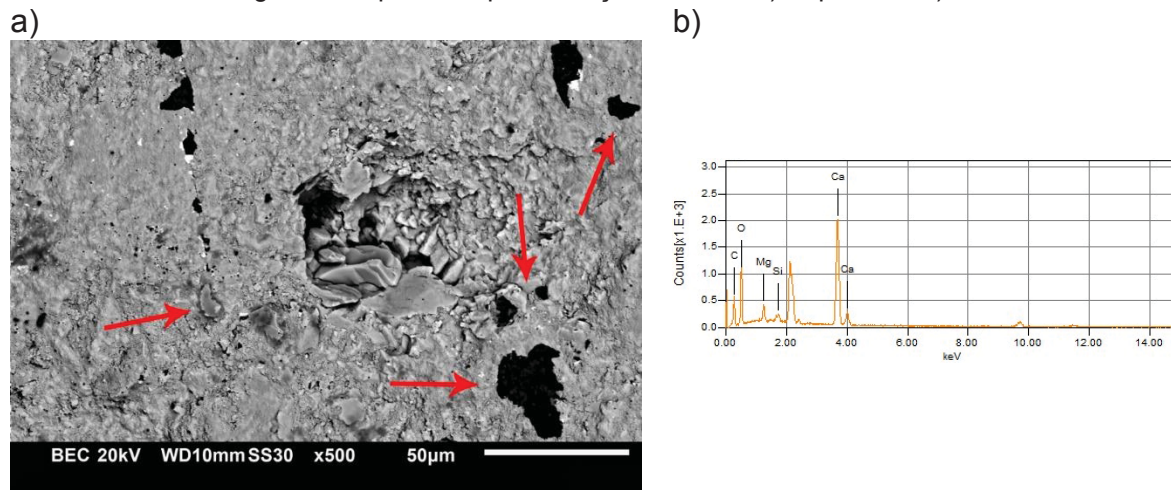


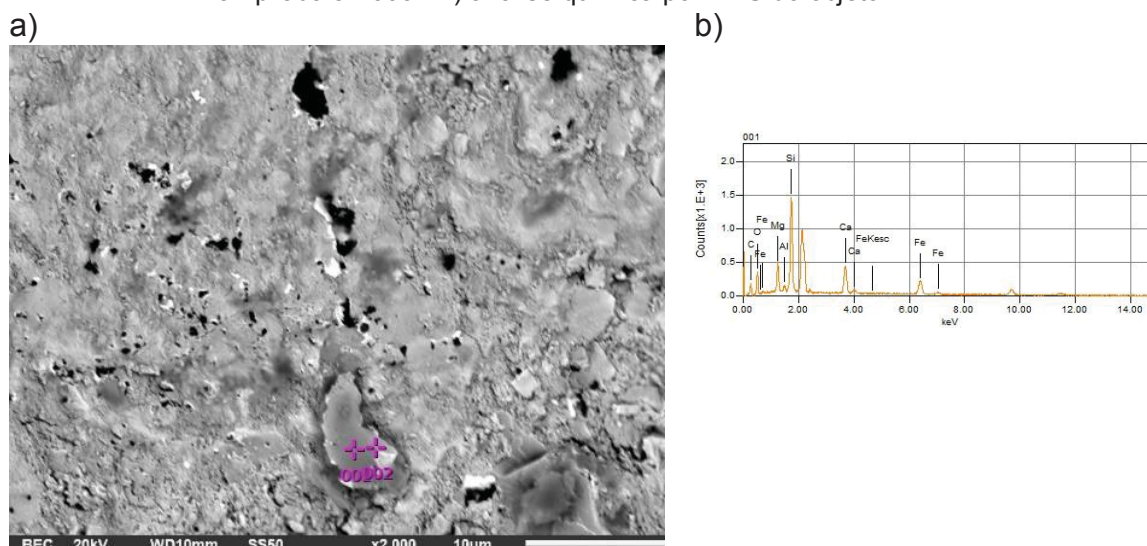
FIGURA 26 - Imagem da superfície após a reação a 10 bar a) Superfície. b) Análise de EDS



É possível verificar através das imagens, a persistência da erosão de grãos na superfície da amostra após as reações a 5 e 10 bar, porém em maior intensidade que no escoamento anterior. Visualiza-se na FIGURA 25a, após reação a 5 bar, o desprendimento de parte da superfície, apontado pela seta superior. Isso pode alterar o perfil permoporoso da amostra devido à abertura de novos poros. Esse efeito foi mais intenso na reação a 10 bar. É possível ver poros maiores se abrindo na superfície analisada. Também é possível visualizar o aparecimento de um novo objeto depositado na superfície, o qual é apontado por seta no canto inferior esquerdo, que pode ser visto de forma ampliada na FIGURA 27.

A análise de EDS da superfície da amostra não demonstrou alterações após a reação a 5 bar, porém é possível ver na reação a 10 bar que o elemento Silício (Si) ficou visível no espectro da análise. Provavelmente isso se deve ao fato de que o carbonato está sendo dissolvido e os minerais compostos por Si, não se dissolve tão facilmente, tendo assim maior proporção na superfície da amostra, quando comparado a sua proporção anterior.

FIGURA 27 - Imagem do objeto encontrado na superfície após a reação a 10 bar a) Imagem ampliada a 2000x B) análise química por EDS do objeto.



Realizou-se a análise de composição química por EDS e verificou-se que grande parte da composição é Ferro (Fe). Como mencionado anteriormente, o material do sistema que compões o reator, é a única fonte de ferro possível. Esse objeto depositado possivelmente provém de algum material que se desprende do reator.



Após isso, também foram feitas as análises de superfície após as reações a 25 e 50 bar, também utilizando a solução 1 conforme a seguir.

FIGURA 28 - Imagem da superfície após a reação a 25 bar a) Superfície. b) Análise de EDS

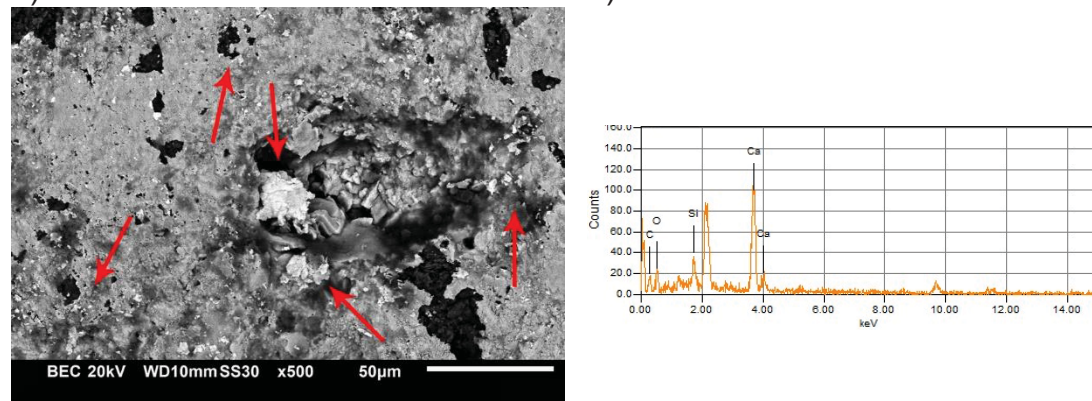
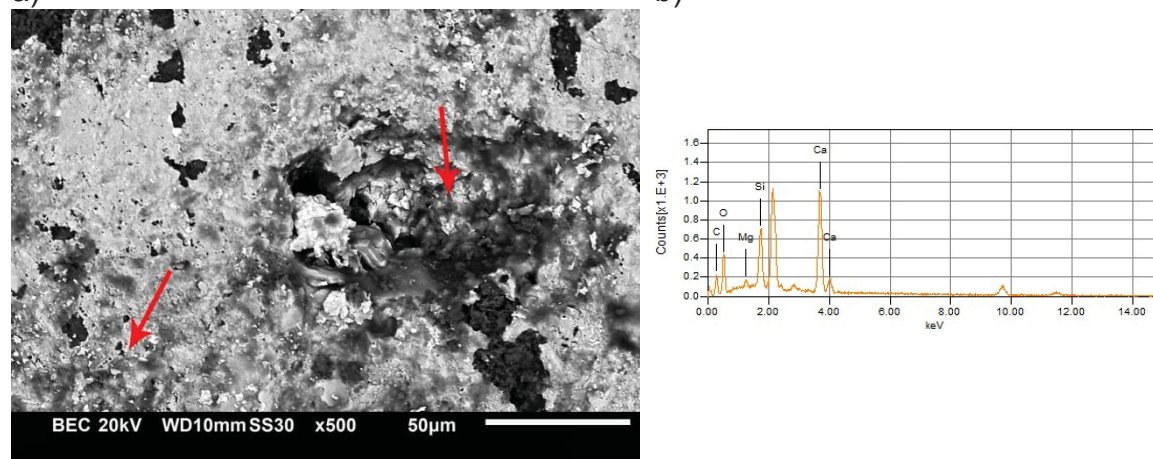


FIGURA 29 - Imagem da superfície após a reação a 50 bar a) Superfície. b) Análise de EDS

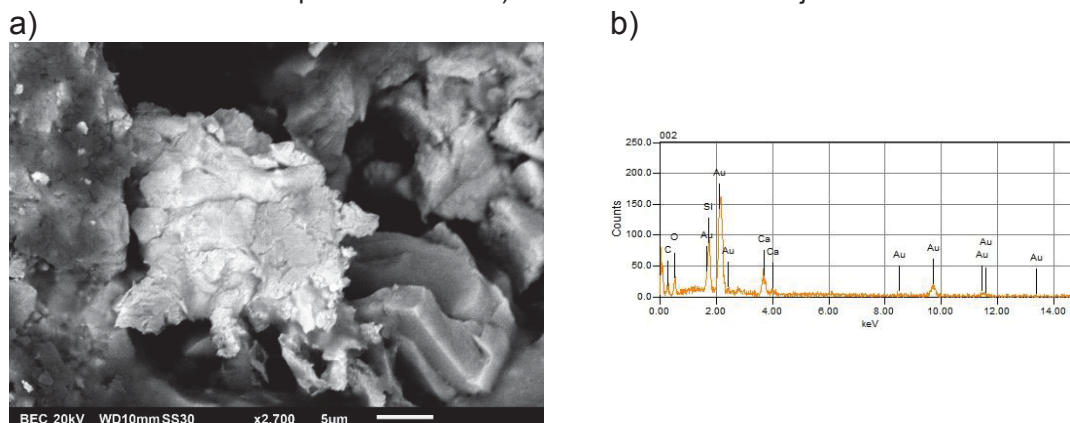


Nas imagens é possível verificar alterações mais visíveis na superfície analisada. Pode-se notar que houve deposição de partículas nas áreas apontadas por setas, tanto após a reação a 25 bar quanto após a reação a 50 bar. Também se verifica que após a reação a 25 bar, houve a deposição de partículas maiores que em outras reações, principalmente a que se depositou no poro central da FIGURA 28a. A análise de EDS do objeto depositado no poro central pode ser vista na FIGURA 30.

A FIGURA 28b e 29b apresenta a análise de EDS da amostra. Na FIGURA 29b, verifica-se o aumento no Si, como discutido anteriormente, possivelmente devido à dissolução de carbonatos e maior presença do elemento. Então é possível inferir que em maiores pressões, houve maior

dissolução de carbonatos e assim, gera uma maior concentração de minerais com Si na sua composição.

FIGURA 30 - Imagem do objeto que se depositou no poro após a reação a 25 bar a) Objeto ampliado a 2700 x b) Análise de EDS do objeto



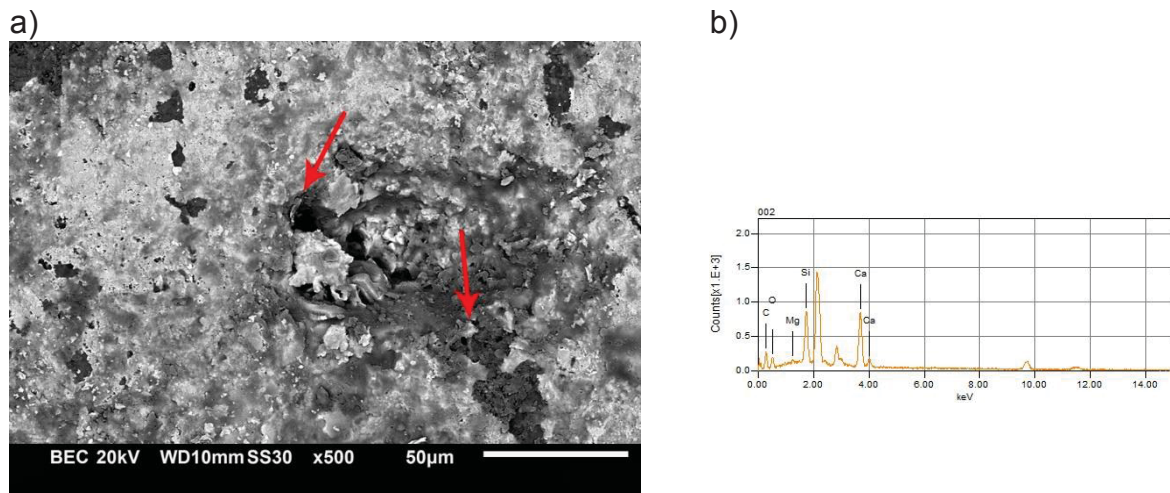
Através da análise de EDS, verifica-se que além do ouro proveniente da metalização, existe uma alta concentração de Silício (Si) e oxigênio (O). É possível que esse objeto tenha sido um mineral composto por esses elementos que estava preso em uma matriz carbonática que foi dissolvida através do escoamento reativo, e esse, que não reagiu com o fluido, foi arrastado e depositou-se no poro.

É importante destacar que a amostra provem da região de Torre del Paine na patagônia, coletada nas margens de lados cercados por areia, o qual pode ter sido a fonte desse mineral.

Pudlo *et al.* (2015) em seu trabalho, previu através de simulações, a migração de grãos durante o escoamento reativo. Para o autor, essa migração de grãos pode causar o entupimento de poros e conexões, causando alteração no perfil permoporoso da rocha.

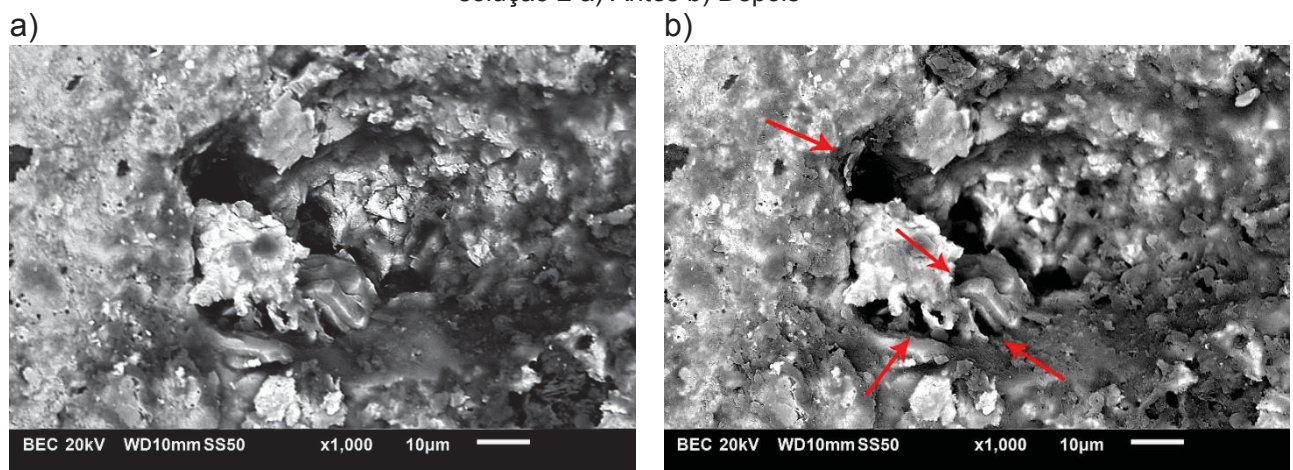
O mesmo aconteceu durante o escoamento reativo realizado, porém, neste trabalho foi demonstrado de forma experimental através de imagens de microscopia eletrônica de varredura. Além disso, a amostra também foi caracterizada após a reação com NaCl a 25 bar conforme discutido anteriormente (FIGURA 31).

FIGURA 31 - Imagem da superfície após a reação com a solução 2 a) Superfície. b) Análise de EDS



Após a análise da superfície, observam-se dissoluções na superfície, abertura de poros além da deposição de materiais na superfície proveniente de outras regiões da amostra que foram arrastados pelo fluido, essas mudanças podem ser vistas de forma mais clara na imagem ampliada (FIGURA 32).

FIGURA 32 - Comparação da superfície ampliada em 1000x antes e depois da reação com a solução 2 a) Antes b) Depois



Através da FIGURA 31 é possível verificar que houve dissolução na superfície da amostra e consequentemente, a abertura de poros, apontados por setas nas duas imagens.

A FIGURA 32a representa a superfície ampliada antes do escoamento com a solução 2. Já na FIGURA 32b, é possível ver as alterações causadas pelo escoamento com o fluido de maior salinidade. É possível verificar que

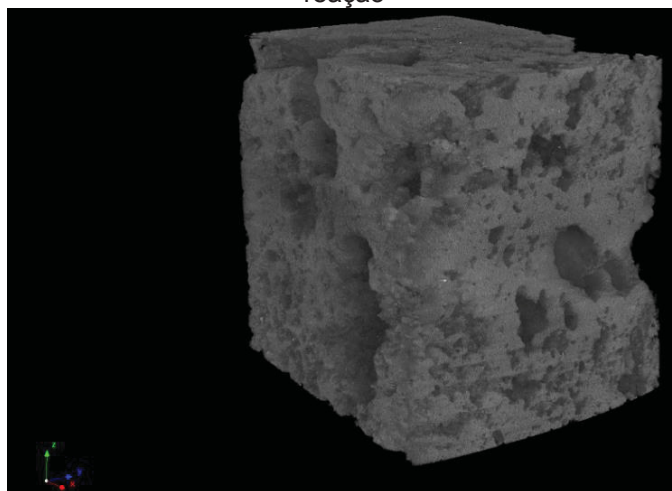
houve abertura de poros menores e deposição de partículas, ambos apontados por setas.

A dissolução teve maior efeito com a utilização de fluido contendo maior salinidade. O resultado obtido concorda com o que foi proposto por Veiga (2017) através dos seus ensaios variando a salinidade, concluiu que maior salinidade intensifica os fenômenos reativos.

#### 4.1.3. Microtomografia computadorizada de raios X

O tratamento das imagens de microtomografia computadorizada de raios X foi realizado como descrito no item 3.3.1 deste trabalho. Após o tratamento das imagens, construiu-se o modelo em 3D da amostra (FIGURA 33).

FIGURA 33 - Imagem em 3D de micro-CT da Amostra TP3 C - Base antes de qualquer reação



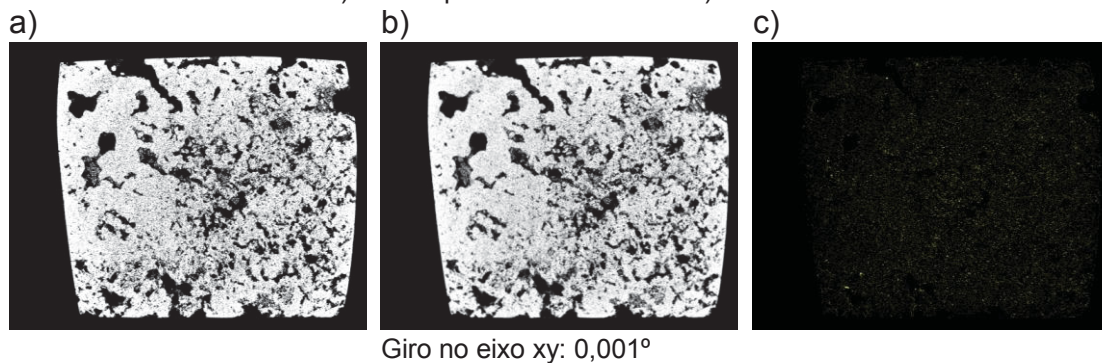
Na FIGURA 33 verifica-se visivelmente que se trata de uma amostra com alta porosidade, possivelmente por ser uma amostra de um afloramento que ainda não passou pelos processos diagenéticos.

Após o tratamento das imagens foi possível rastrear as alterações na estrutura interna da amostra. A partir disto, foram feitos os cálculos de subtração de imagens para verificar as regiões dissolvidas após o escoamento. Para o cálculo, as imagens foram sobrepostas e giradas no eixo xy para o alinhamento, conforme descrito na seção X deste trabalho. As imagens e o grau de rotação, estão dispostos nas figuras a seguir.



Primeiramente verificou-se o efeito da água deionizada (FIGURA 34).

FIGURA 34 - Evolução da amostra após o escoamento com água. A) fatia antes do escoamento b) fatia depois do escoamento c) Zonas dissolvidas



Nota-se que o escoamento apenas com água não causou grandes alterações na amostra. As alterações possivelmente foram apenas em grãos que foi consequência da erosão já discutida anteriormente.

Em seguida, os efeitos da solução 1 em diferentes faixas de pressão. Para analisar os efeitos de dissolução a partir dos escoamentos, foram demonstrados diversos pontos na amostra.

FIGURA 35 - Evolução da amostra após o escoamento a 5 bar. A) fatia antes do escoamento b) fatia depois do escoamento c) Zonas dissolvidas

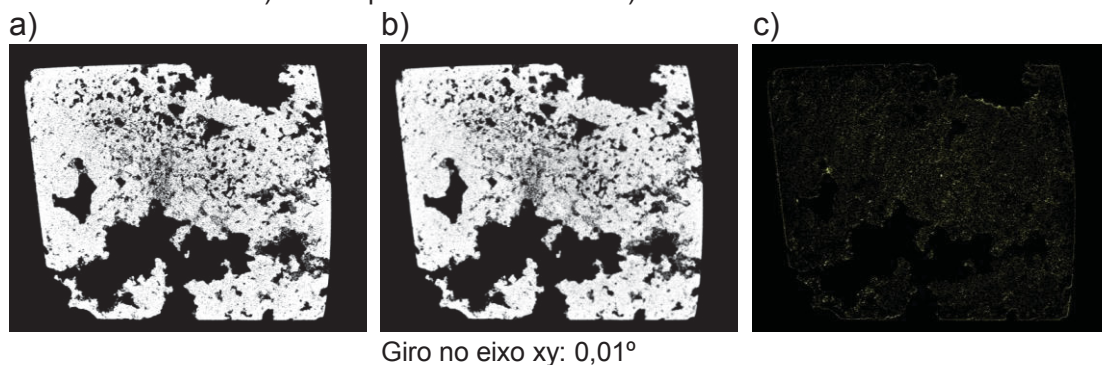


FIGURA 36 - Evolução da amostra após o escoamento a 10 bar. A) fatia antes do escoamento b) fatia depois do escoamento c) Zonas dissolvidas

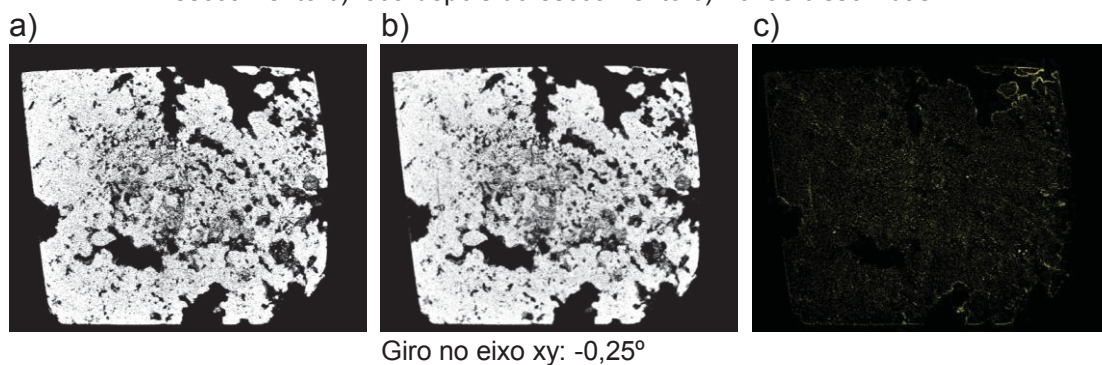


FIGURA 37 - Evolução da amostra após o escoamento a 25 bar. A) fatia antes do escoamento b) fatia depois do escoamento c) Zonas dissolvidas

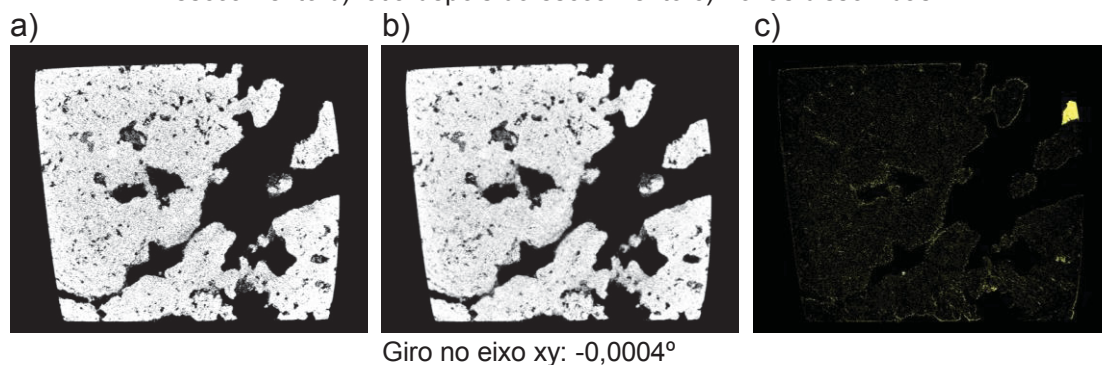
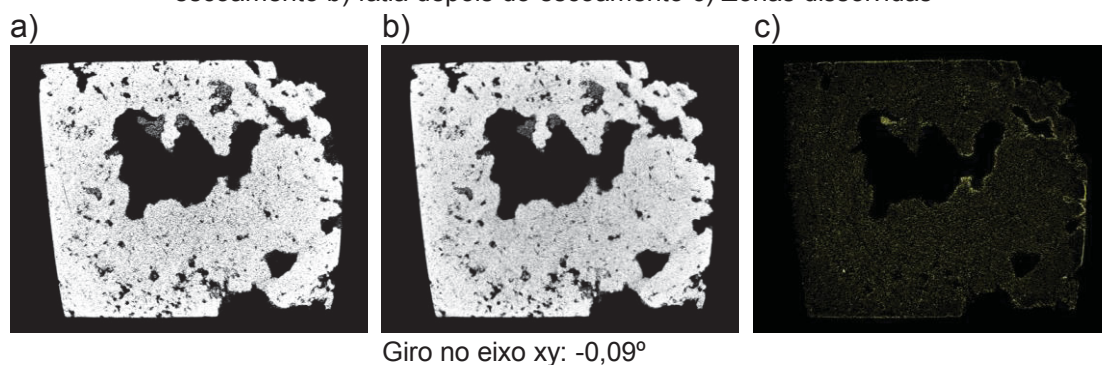
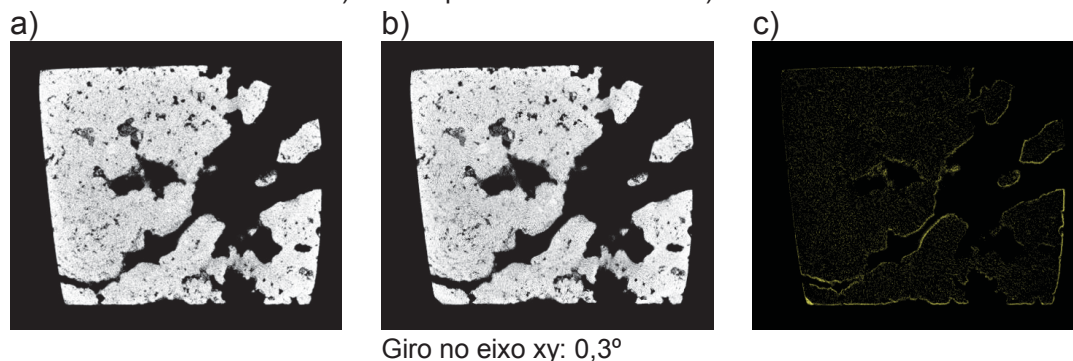


FIGURA 38 - Evolução da amostra após o escoamento a 50 bar. A) fatia antes do escoamento b) fatia depois do escoamento c) Zonas dissolvidas



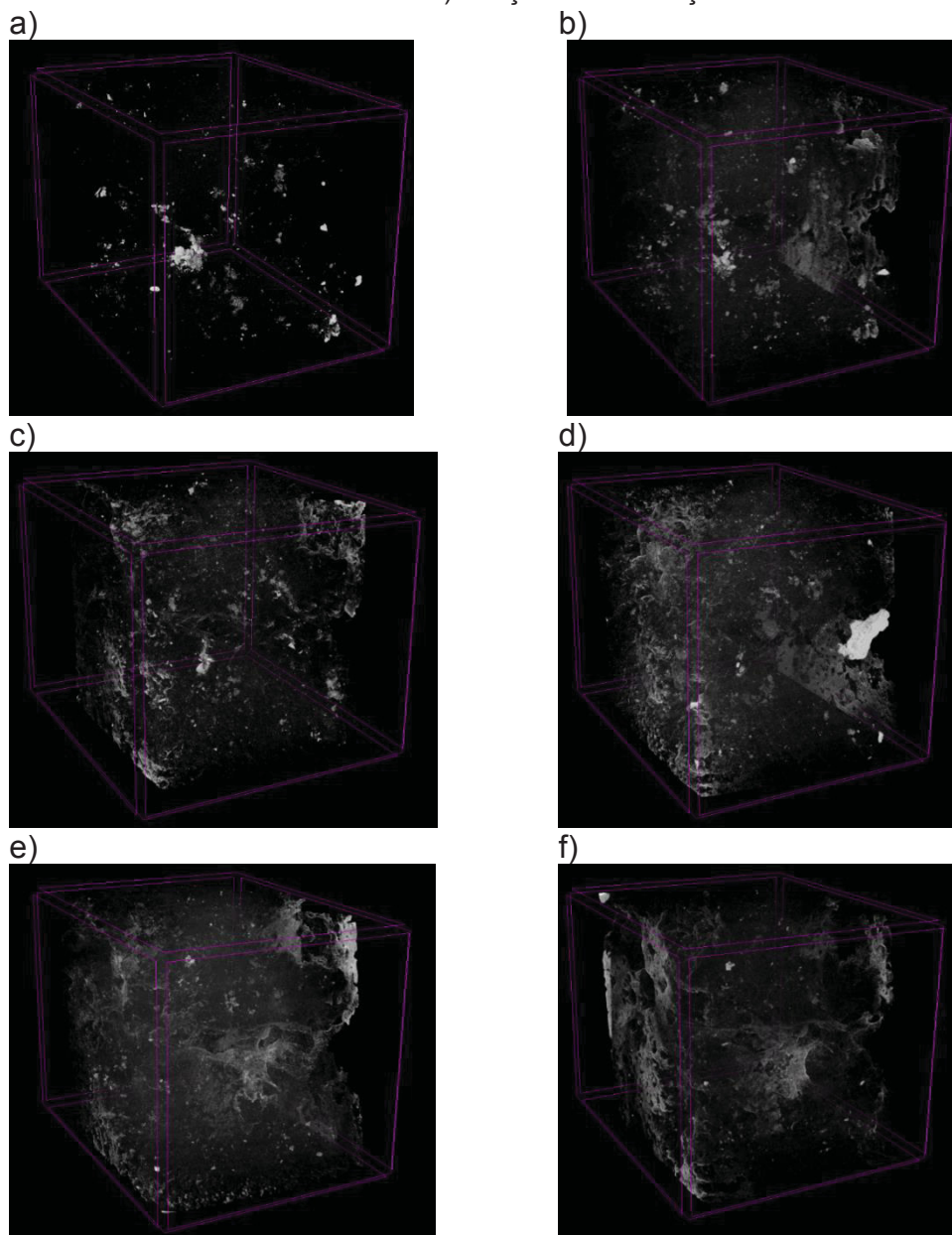
Após as análises de imagens das fatias tomograficas após as reações, com a solução 1, também foram realizadas as análises após a reação com a solução 2 a 25 bar.

FIGURA 39 - Evolução da amostra após o escoamento com solução 2. A) fatia antes do escoamento b) fatia depois do escoamento c) Zonas dissolvidas



Após as operações aritméticas com imagens, foi possível construir o modelo em 3D apenas das regiões dissolvidas conforme FIGURA 40.

FIGURA 40 - Representação do volume dissolvido após escoamentos a) com água em seguida com a solução 1 a: b) 5 bar c) 10 bar d) 25 bar e) 50 bar e então com a solução 2 a 25 bar: f) Reação com a solução 2



Através das imagens apresentadas, verifica-se que em todas as reações houve dissolução na amostra predominantemente na superfície externa. Também houve dissolução nos poros internos, em menor intensidade. Isso possivelmente se deve ao design do porta amostra do reator não vedar completamente o a superfície exterior da amostra com o porta amostra do reator, o que torna o limite entre a rocha e o porta amostra, um caminho preferencial ao fluxo, principalmente por se tratar de injeção com baixa vazão.

Destaca-se que após a reação a 25 bar com a solução 1 (FIGURA 37 e FIGURA 40d), o volume da região dissolvida foi maior que nas reações



anteriores. Houve também a perda de parte de massa da rocha. Esse volume pode ter sido perdido por parte da estrutura externa ter sido danificada na retirada da amostra do reator.

Verifica-se que com o aumento da pressão, a tendência é o aumento da dissolução dos poros no interior da amostra, principalmente nos poros maiores. Destaca-se que após a reação a 50 bar, houve uma maior dissolução nos poros maiores no interior da amostra, podendo-se identifica-los na FIGURA 40e.

Além das análises de imagens, também foram feitos cálculos de volume da amostra, porosidade, conectividade, grau de anisotropia e diâmetro de poros conforme a seguir.

Na TABELA 13 abaixo são apresentados os cálculos do volume da amostra bem como a variação entre cada reação.

TABELA 13. Cálculo de volume de massa rochosa entre os ensaios

<b>Ensaio</b>	<b>Volume do objeto (mm<sup>3</sup>)</b>	<b>Variação (%)</b>
Antes dos ensaios	2148,63	
Água	2148,30	-0,02
Solução 1		
5 bar	2115,28	-1,54
10 bar	2119,01	0,18
25 bar	2112,10	-0,33
50 bar	2113,20	0,05
Solução 2	2049,15	-3,03

Antes da reação, o volume da amostra era de 2148,30 mm<sup>3</sup> considerando apenas a massa rochosa e desconsiderando os espaços vazios. Após o escoamento com água, o volume teve uma queda de apenas 0,02% em relação ao valor anterior, possivelmente devido à erosão de grãos. Na reação a 5 bar, houve uma diminuição de 1,55% no volume de rocha. Já após a reação a 10 bar, houve um aumento de 0,18% no volume de massa rochosa. Isso provavelmente ocorreu devido à ocorrência maior dos fenômenos de precipitação na amostra.

Já na reação a 25 bar, houve uma maior queda no volume da rocha, uma diminuição de 0,33% causado pela dissolução de minerais carbonáticos. Para a reação a 50 bar, houve um aumento no volume rochoso de 0,05%. Isso pode ter ocorrido por precipitação nos poros internos já que o pH no final da reação mostrou estar mais próximo à faixa neutra.

Na reação com a solução com adição de NaCl, solução 2, houve maiores mudanças dentre todas as reações. O volume de rocha diminuiu 3,03%.

Em seguida, os cálculos das porosidades aberta, fechada e total foram feitos e os resultados são disponibilizados nas tabelas a seguir.

TABELA 14. Cálculo de porosidades aberta e fechada entre os ensaios

<b>Reação</b>	<b>Porosidade aberta (%)</b>	<b>Variação (%)</b>	<b>Porosidade fechada (%)</b>	<b>Variação (%)</b>
Antes dos ensaios	34,95		1,12	
Água	34,93	-0,05	1,13	1,33
Solução 1				
5 bar	35,96	2,94	1,03	-9,26
10 bar	35,82	-0,38	1,06	2,80
25 bar	35,90	0,23	1,10	4,27
50 bar	35,79	-0,33	1,19	7,71
Solução 2	37,64	5,19	1,05	-11,29

TABELA 15. Cálculo da porosidade total amostra entre os ensaios

<b>Reação</b>	<b>Porosidade total (%)</b>	<b>Variação (%)</b>
Antes dos ensaios	35,70	
Água	35,67	-0,08
Solução 1		
5 bar	36,62	2,65
10 bar	36,50	-0,32
25 bar	36,61	0,30
50 bar	36,55	-0,17
Solução 2	38,30	4,79

De acordo com as tabelas acima, verifica-se que antes de qualquer escoamento, a porosidade aberta da rocha era de 34,95%, já a porosidade fechada era de 1,12% e a porosidade total, era de 35,70%. Após o escoamento apenas de água, a porosidade aberta caiu 0,05% a porosidade fechada aumentou 1,33% e a porosidade total caiu 0,08%.

Ao analisar apenas as reações com a solução 1, nota-se que dentre essas alterações, destacam-se as reações a 5 bar e a 25 bar, as quais resultaram nos maiores ganhos em porosidade, em relação aos valores anteriores. A reação a 5 bar resultou em um aumento de 2,94% na porosidade aberta dentre as reações, também, a maior diminuição na porosidade fechada que foi de -9,26%, em relação ao seu valor anterior. Essa alteração tem impacto direto na permeabilidade, pois o aumento da conexão de poros, faz com que o fluido percole mais facilmente na amostra. Além disso, a reação a 5 bar resultou também, em um aumento de 2,65% da porosidade total. Já para a reação a 25

bar, houve um aumento de 0,23% na porosidade aberta, um aumento de 4,27% de porosidade fechada, e um ganho de 0,30% de porosidade total.

A reação a 5 bar resultou nas maiores alterações nas porosidades analisadas com a solução 1. Isso pode ser explicado pelo fato de essa ter sido a primeira reação sob pressurização com a rocha e um fluido de pH em faixa ácida, o que facilita o arraste ou erosão de objetos ou estruturas não consolidadas na matriz carbonática. Isso pode ser afirmado ao comparar com os resultados das análises de fluido na seção 4.1.1, nota-se que a dissolução de carbonatos foi mais intensa na reação a 25 bar quando comparado a reação a 5 bar. Sendo assim, a alteração da porosidade na reação a 5 bar foi maior, porém com uma menor dissolução, o que sugere erosão de grãos.

Após a reação a 50 bar, obteve-se uma diminuição de 0,33% na porosidade aberta, um aumento de 7,71% na porosidade fechada e um decréscimo de 0,17% na porosidade total. Isso pode ser explicado pelos fenômenos de precipitação que ocorreram na etapa de despressurização ao final do ensaio, quando o pH da solução já se aproximava da faixa neutra. Esses valores estão coerentes com os resultados das análises anteriores, como resultado da análise de fluidos onde houve menores valores de acréscimo da concentração de  $\text{Ca}^+$  quando comparados a reações anteriores. Para Veiga (2017), o processo de despressurização pode favorecer a precipitação de minerais, sendo assim, maiores pressões podem favorecer esse fenômeno, pois quanto maior a pressão, mais longo é o processo de despressurização.

A reação com a solução 2, solução salinizada, geraram as maiores alterações dentre todas as reações. Houve um aumento de 5,19% na porosidade aberta, uma diminuição de 11,29% na porosidade fechada, e um aumento de 4,79% na porosidade total, o que demonstra que a dissolução predominou na reação. Sendo assim, infere-se que a maior salinidade no fluido injetado, favoreceu os fenômenos de dissolução na reação em contraste com os fenômenos de precipitação.

Os resultados obtidos seguem a mesma tendência dos resultados obtidos por Veiga (2017), onde as reações com a adição de NaCl na solução também produziram maiores alterações na amostra quando comparadas as reações sem o acréscimo de NaCl na solução.

Além dos cálculos dos volumes e porosidades, também foram calculados os valores de conectividade e do grau de anisotropia, conforme as tabelas a seguir.

TABELA 16. Valores de conectividade de poros entre as reações

<b>Reação</b>	<b>Conectividade</b>	<b>Variação (%)</b>
Antes dos ensaios	29071217	
Água	29022065	-0,17%
Solução 1		
5 bar	30784077	6,07
10 bar	30499276	-0,93
25 bar	30258210	-0,79
50 bar	29103666	-3,82
Solução 2	29813806	2,44

TABELA 17. Valores de conectividade de poros entre as reações

<b>Reação</b>	<b>Grau de anisotropia</b>	<b>Variação (%)</b>
Antes dos ensaios	0,34317	
Água	0,34367	-0,15
Solução 1		
5 bar	0,34415	-0,14
10 bar	0,32872	4,48
25 bar	0,32954	-0,25
50 bar	0,32138	2,48
Solução 2	0,33659	-4,73

Antes do ensaio, o valor da conectividade era de 29071217. Esse é um número adimensional. Veiga (2017) diz que valores de conectividade com sinal positivo indicam a predominância de poros conectados, em relação a poros fechados. Após o escoamento com água, o valor de conectividade caiu 0,17%.

Nota-se que as reações com solução 1 a 5 bar, e a reação com a solução 2 produziram um aumento na conectividade dos poros, tendo um aumento de 6,07% para a reação a 5 bar, e 2,44% para a reação utilizando NaCl. Esses resultados condizem com os valores de porosidades calculados, nos quais, em ambas reações, houve uma queda na porosidade fechada, e um aumento na porosidade aberta, sendo assim, houve aumento na conectividade dos poros que estavam isolados.

Nas demais reações com a solução 1, ou seja, reações a 10, 25 e 50 bar, houve decréscimos na conectividade dos poros, possivelmente devido ao aumento da porosidade fechada. Isso pode ter ocorrido devido tanto a precipitação de carbonatos, quanto a migração de grãos durante o escoamento,

fechando os poros menores e diminuindo a conectividade conforme demonstrado por MEV.

Nos experimentos de Veiga (2017), os resultados mostraram decréscimo na conectividade dos poros para as reações em batelada utilizando uma solução com NaCl. Para o autor, a reação em batelada com uma solução de alta salinidade, promove a precipitação de minerais.

Neste trabalho, verificou-se que para o mesmo tipo de solução, porém utilizando o escoamento contínuo, houve o favorecimento da dissolução de minerais, comprovado pela conectividade dos poros, aumento da porosidade aberta, e diminuição da porosidade fechada.

Neste trabalho, houve apenas redução da conectividade nos experimentos sem a presença de NaCl, nas reações a 10, 25 e 50 bar. A maior redução na conectividade foi no experimento a 50 bar, cuja redução foi de 3,82%.

Quando se trata da aplicação do escoamento reativo como método de recuperação avançada de petróleo, deseja-se que o escoamento reativo aumente a conectividade entre os poros, pois esse é um parâmetro que afeta diretamente a permeabilidade. Isso facilita a extração de fluido do reservatório. A diminuição da conectividade, tem o efeito inverso, o que é indesejável para essa finalidade.

O grau de anisotropia está relacionado ao formato e tortuosidade dos poros. A alteração dessa variável pode indicar mudança no formato dos poros o que sugere alteração no perfil de fluxo. A formação dos caminhos preferenciais pode resultar no aumento da permeabilidade do sistema.

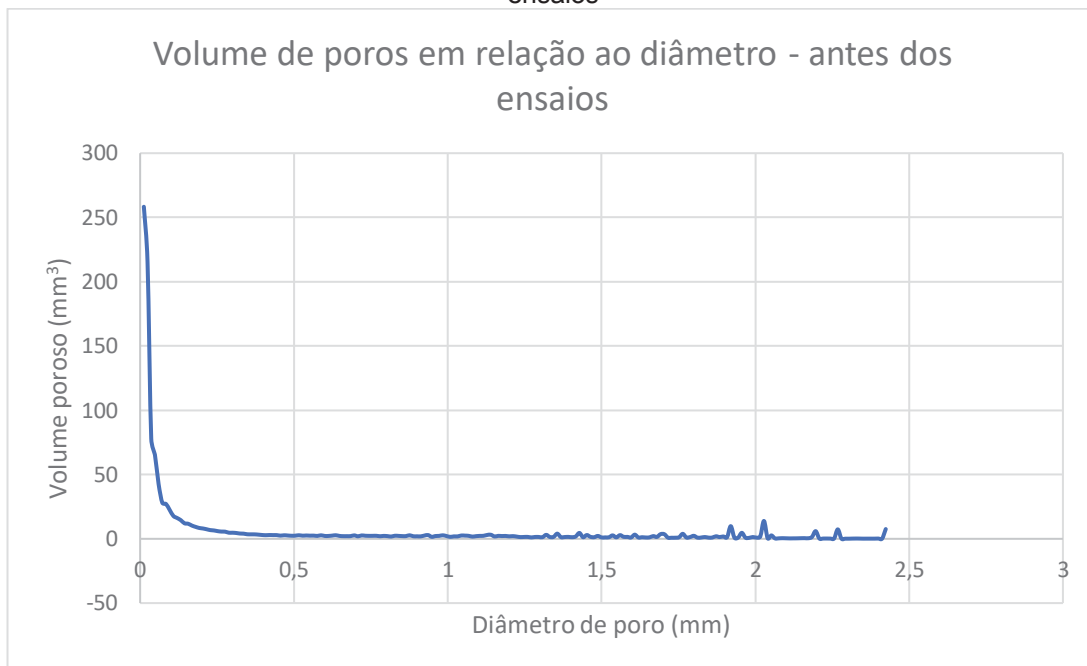
Segundo Veiga (2017), a queda no valor do grau de anisotropia, pode indicar um favorecimento na formação de caminhos preferenciais, como foi o caso das reações com a solução 1 a 5 bar e a reação com a solução 2. Já para as demais reações, o grau de anisotropia aumentou, sendo assim, a reação não favoreceu a formação de caminhos preferenciais.

#### 4.1.3.1. Variação do tamanho de poros

Além do cálculo da porosidade, também foi calculado o diâmetro médio de poros presentes na amostra antes dos ensaios (FIGURA 41).



FIGURA 41 - Volume de poros em relação ao diâmetro - Amostra TP3 C- Base antes dos ensaios



Verifica-se que o maior volume dos poros, correspondem a poros menores que 0,20 de diâmetros, porém existem poros na amostra de até 2,4 mm de diâmetro. Esses são classificados como macro poros. A macro porosidade predomina na rocha. Após as reações, verificou-se qual a variação dos volumes correspondentes a esses diâmetros para cada reação e os resultados são apresentados abaixo. Inicialmente, verificaram-se as alterações provocadas pelo escoamento apenas de água (FIGURA 42).

FIGURA 42 - Variação do volume referente ao diâmetro de poros após escoamento com água



Em seguida, foram calculadas as variações no tamanho de poros após as reações com a solução 1 variando a pressão conforme a seguir.

FIGURA 43 - Variação do volume referente ao diâmetro de poros após reação a 5 bar



FIGURA 44 - Variação do volume referente ao diâmetro de poros após reação a 10 bar

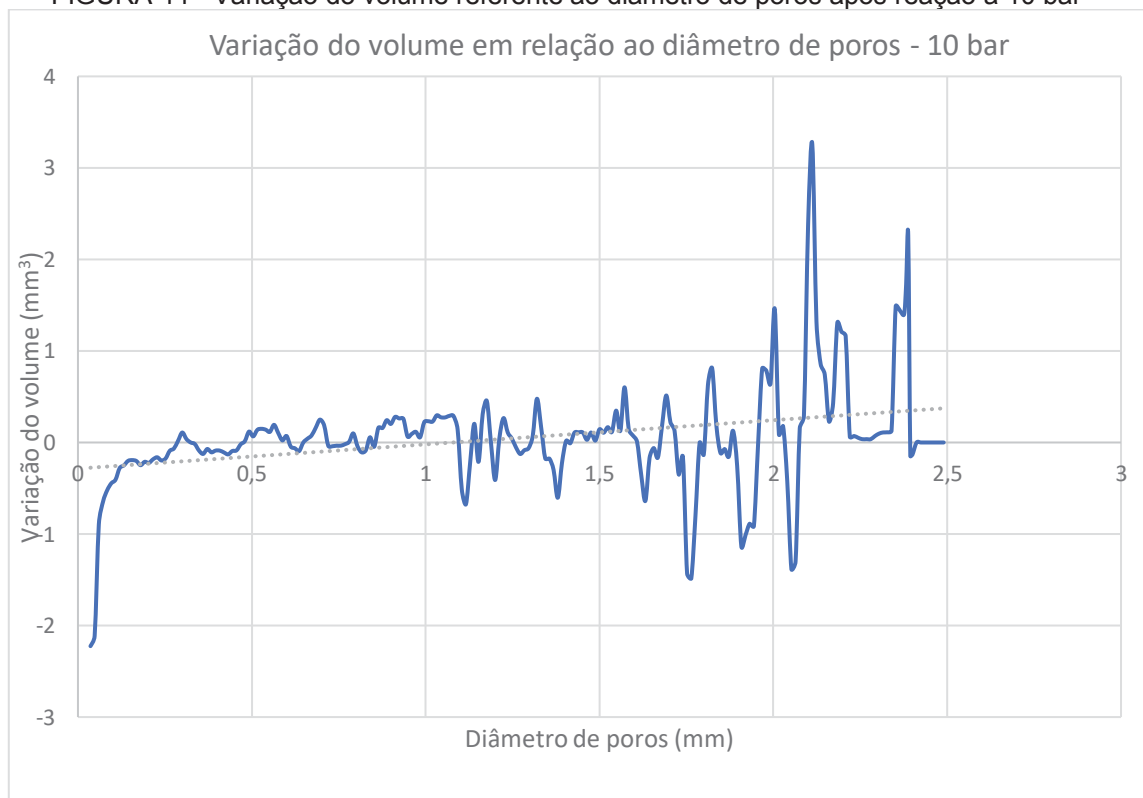


FIGURA 45 - Variação do volume referente ao diâmetro de poros após reação a 25 bar

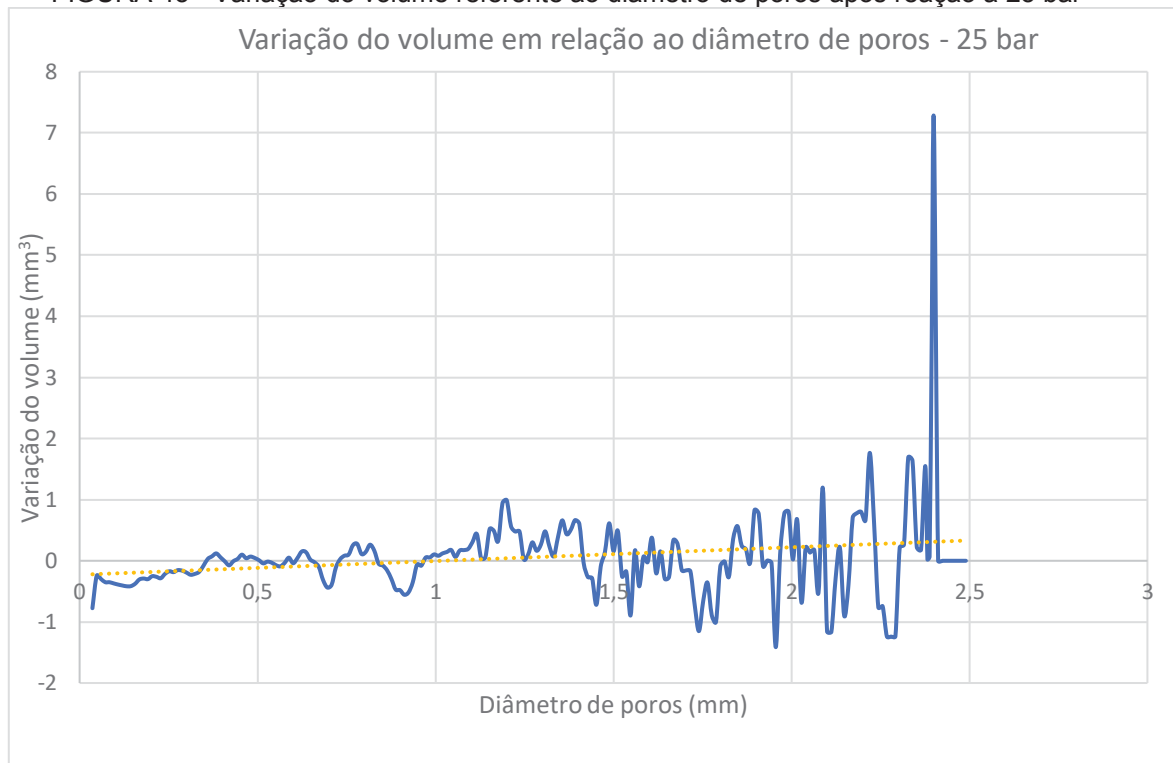
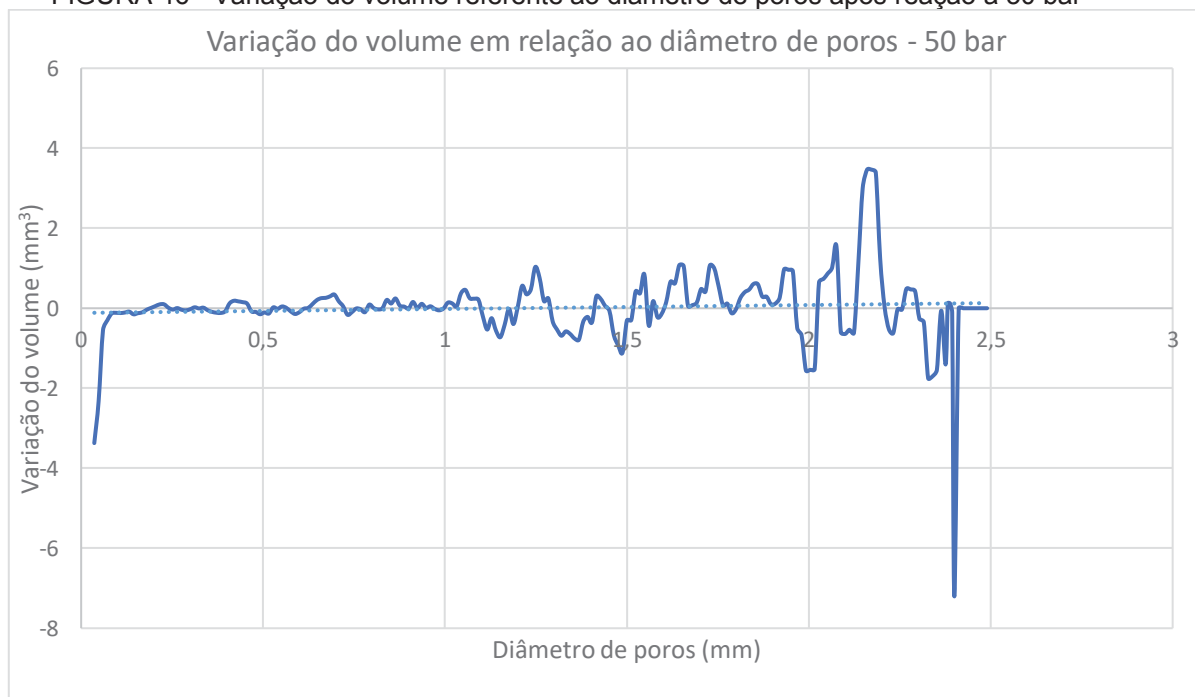


FIGURA 46 - Variação do volume referente ao diâmetro de poros após reação a 50 bar



Após os cálculos das reações, foram calculadas as variações no tamanho de poros provocadas pelo escoamento com a solução 2 (FIGURA 47).

FIGURA 47 - Variação do volume referente ao diâmetro de poros após reação com solução 2



Nota-se que em todas as reações, os fenômenos de precipitação e dissolução foram mais presentes em poros maiores. É possível identificar esses fenômenos através da variação do volume de poros. O decrescimento do volume em poros de determinados diâmetros, podem indicar precipitação, e o aumento do volume de poros, pode indicar dissolução.

Essa alteração mais intensa em poros com maiores diâmetros sugere que houve maiores fluxos nesses poros, possivelmente devido aos maiores poros conectados serem caminhos preferenciais como demonstrado na FIGURA 40 da seção 4.1.3.

Nota-se na FIGURA 43, que representa a alteração após a reação a 5 bar com a solução 1, houve um aumento em poros menores que 0,1 mm, isso pode indicar a abertura de novos poros pequenos. O decrescimento em poros maiores, pode indicar que nesses, os fenômenos de precipitação dominaram a reação que ocorreu em poros de maiores diâmetros.

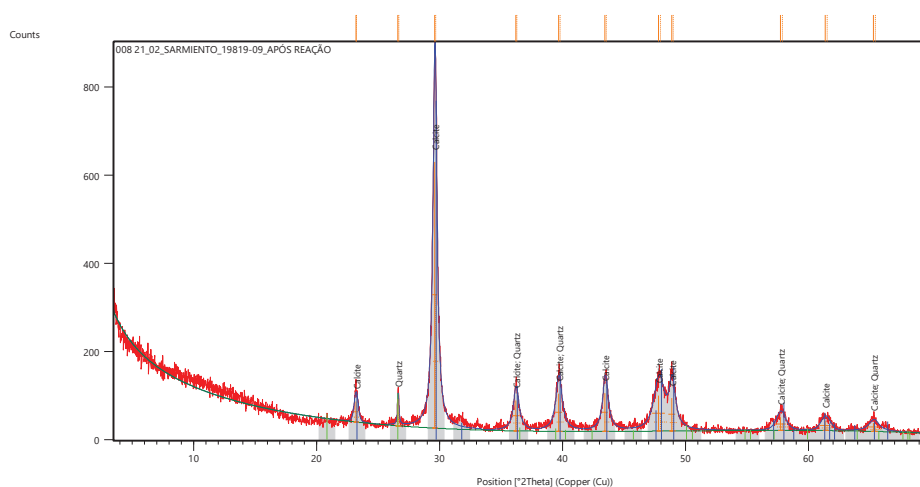
Pudlo *et al.* (2015) realizaram simulações de fluxo reativo em rochas, e comprovou que a criação de novos poros promoveu o aumento da conectividade. Isso condiz com os resultados obtidos nesse trabalho, de forma experimental. Os experimentos nos quais houve o aumento da conectividade,



Percebe-se que a amostra é composta majoritariamente calcita, aragonita e quartzo. Segundo Garcia *et al.* (2014) a aragonita não possui magnésio em sua composição, mas os cristais de calcita podem conter até 19,147 ppm de Magnésio. No difratograma da FIGURA 48, nota-se picos secundários que não foram possíveis de serem identificados devido à resolução da aquisição de dados.

Após os ensaios, a amostra foi moída e passou novamente pela caracterização por difração de raios X (FIGURA 49).

FIGURA 49 - Análise de DRX - Difratograma da Amostra TP3 C- Base após os ensaios



Ao final dos ensaios observa-se que a composição majoritária continuou sendo calcita, também os picos referentes ao quartzo permaneceram presentes, porém nota-se que não foram identificados picos referentes a aragonita.

Isso pode ter ocorrido devido à dissolução de minerais que são reativos com o ácido carbônico presente nas soluções injetadas na amostra. De acordo com White *et al.* (2019) a aragonita é mais solúvel que a calcita em qualquer faixa de temperatura e pressão parcial de CO<sub>2</sub>.

Ambos minerais carbonáticos, aragonita e calcita, podem sofrer dissolução ao entrar em contato com a solução reativa, o que não ocorre da mesma forma com o quartzo. A dissolução desses minerais foi comprovada através das análises de ICP-OES.

Através das análises de DRX, não foi possível identificar a precipitação de argilominerais ao final das reações.

#### 4.2. ENSAIOS COM A AMOSTRA 6-DEV-18PA-RJS 5099.280

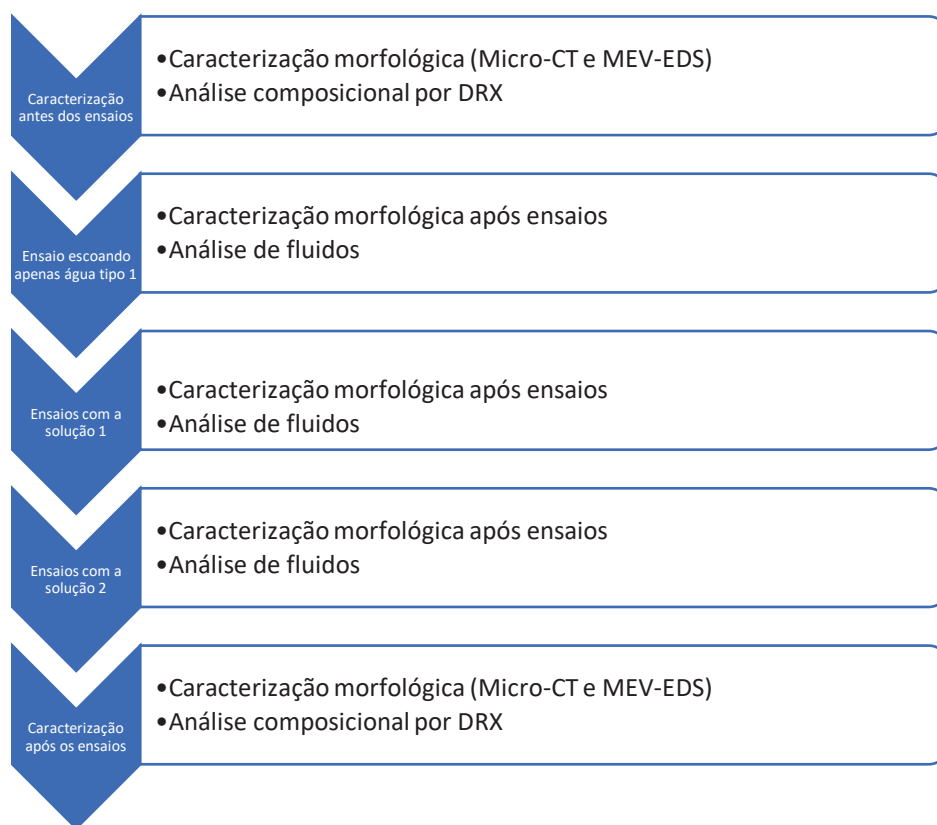
Após determinado através dos ensaios anteriores que a pressão que causou mais alterações significativas foi 25 bar conforme citado anteriormente, utilizou-se essa pressão para realizar os ensaios com a amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280.

Os ensaios foram realizados na mesma vazão (1 mL/min) e a mesma temperatura (60°C) que os ensaios anteriores. Dessa forma é possível comparar os efeitos que o escoamento reativo teria sobre uma amostra sem diagênese e uma com diagênese.

Para as análises com a amostra do poço Fragata, variou-se a salinidade do fluido reativo. Além das análises do meio reacional por ICP-OES, a amostra foi caracterizada antes e depois do escoamento por Micro-CT, MEV-EDS e ao final de todos os experimentos, a amostra foi moída para verificar possíveis variações químicas por DRX.

As etapas podem ser visualizadas na FIGURA 50.

FIGURA 50. Etapas das análises com a amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280



#### 4.2.1. Análise do meio reacional

Da mesma forma que na reação para a amostra patagônica, TP3C Base, para a análise da concentração de íons, foram retirados 50 mL da solução antes dos ensaios, o mesmo volume da solução após a passagem pela amostra. Os resultados são visualizados nas tabelas a seguir.

TABELA 18. Análise de fluidos para reação com água tipo 1

<b>Escoamento de água</b>			
	<b>Antes</b>	<b>Depois</b>	<b>Variação (%)</b>
Ca <sup>+</sup> (mg/kg)	0,93	2,65	184,95
Fe (mg/kg)	0,12	0,10	-16,67
Mg <sup>2+</sup> (mg/kg)	0,12	0,48	300,00
Na <sup>+</sup> (mg/kg)	10,39	10,24	-1,44
pH	7,55	8,35	10,60

TABELA 19. Análise de fluidos para reação com solução 1

<b>Solução 1</b>			
	<b>Antes</b>	<b>Depois</b>	<b>Variação (%)</b>
Ca <sup>+</sup> (mg/kg)	0,10	16,37	16.270,00
Fe (mg/kg)	0,05	0,12	140,00
Mg <sup>2+</sup> (mg/kg)	0,10	2,39	2.290,00
Na <sup>+</sup> (mg/kg)	2,58	5,03	94,96
pH	4,69	5,57	15,80

TABELA 20. Análise de fluidos para reação com solução 2

<b>Solução 2</b>			
	<b>Antes</b>	<b>Depois</b>	<b>Variação (%)</b>
Ca <sup>+</sup> (mg/kg)	0,83	31,48	3.692,77
Fe (mg/kg)	0,10	7,63	7.530,00
Mg <sup>2+</sup> (mg/kg)	0,10	1,01	910,00
Na <sup>+</sup> (mg/kg)	893,92	771,17	-13,73
pH	4,30	5,84	26,37

A partir dos resultados expostos nas tabelas anteriores, nota-se que após o escoamento apenas de água tipo 1, houve incremento na concentração de Ca<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, sendo um aumento de 184,95% e 300% respectivamente. Esse aumento resultou em um aumento de 10,60% no pH. Houve uma redução na concentração de Fe e Na<sup>+</sup>, tendo um decréscimo de 16,67% e 1,44% respectivamente.

Já para a reação com a solução 1, percebe-se que a variação na concentração de Ca<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> foi mais intensa. A concentração de Ca<sup>+</sup> aumentou



16.270,00%, já a concentração de  $Mg^{2+}$  teve um incremento de 2.290,00%. O aumento desses cátions de caráter básico promoveu o aumento do pH em 15,80%. Houve acréscimo nas concentrações de Fe e  $Na^+$ , sendo um aumento de 140,00% para o Fe e 94,96% para o  $Na^+$ .

Após a reação com a solução 2, a concentração de cálcio aumentou 3.692,77%, a concentração de  $Mg^{2+}$  teve um incremento de 910,00%. O pH também aumentou, sendo um aumento de 26,37% para essa variável. Diferentemente das demais reações, a concentração de Fe teve uma das maiores variações, sendo um aumento de 7.530,00% para esse íon. Além disso, foi identificada uma queda de 13,73% na concentração de  $Na^+$ .

A partir dos resultados, percebe-se que o escoamento de água tipo 1 na amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280, gerou um aumento menos expressivos nas concentrações de  $Ca^+$  e  $Mg^{2+}$  quando comparado ao escoamento outras soluções na mesma amostra. Porém, essas variações foram de mesma ordem que nos experimentos utilizando o mesmo fluido na Amostra TP3 C- Base.

Além disso, a reação com a solução 2 para a amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280, gerou um menor aumento nas concentrações de  $Ca^+$  e  $Mg^{2+}$  quando comparado com a reação para a solução 1. Freitas (2017) obteve resultados semelhantes em seus ensaios com as amostras carbonáticas compostas majoritariamente por dolomita. O autor identificou que a taxa de dissolução das amostras utilizadas era inversamente proporcional a salinidade do fluido.

No geral, nota-se que o aumento nas concentrações dos íons de caráter básico ( $Ca^+$  e  $Mg^{2+}$ ) ao final dos ensaios, foram menos intensos nas reações com a amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280, quando comparado ao escoamento dos mesmos fluidos na Amostra TP3 C- Base. Possivelmente devido à amostra já ter passado pela diagênese, os grãos e minerais estão consolidados dentro da amostra, tornando mais difícil a erosão de grãos e minerais. Isso é confirmado pela variação de pH que foi menor quando comparado a reação com a Amostra TP3 C- Base.

Nota-se também que a utilização de fluido com a adição de NaCl, tanto com a Amostra TP3 C Base, quanto com a amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280, gerou maior concentração de Fe ao final da reação.

Luz (2018) explica que a maior concentração da salinidade, acelera o processo de corrosão de materiais metálicos, pois esse íon gera uma ponte

salina que promove a oxirredução entre o oxigênio e os metais. Sendo assim, pode-se afirmar que o aumento da salinidade no fluido, favorece também a reação entre a solução e o material metálico do equipamento utilizado. Partindo do princípio que nas atividades industriais, seja em projetos de WAG ou CCS, utilizam-se equipamentos metálicos. A injeção de fluido de alta salinidade com esse tipo de equipamento, pode gerar uma maior concentração de metais no reservatório.

#### 4.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A amostra do poço Fragata também foi caracterizada por MEV-EDS com o objetivo de verificar as alterações físicas e químicas na superfície analisada. Inicialmente a amostra foi caracterizada antes de qualquer escoamento para que pudessem ser feitos comparações sobre o efeito do fluido utilizado. A análise da superfície antes de qualquer escoamento pode ser visualizada na FIGURA 51.

Em seguida, foi realizado o escoamento com água tipo 1, para que se pudesse verificar apenas o efeito do escoamento desse fluido. Logo em seguida, foram realizadas as análises após o escoamento da solução 1 e da solução 2 sob mesma pressão.

FIGURA 51 - MEV-EDS da amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 antes de qualquer escoamento a) Superfície b) Análise química de EDS da superfície

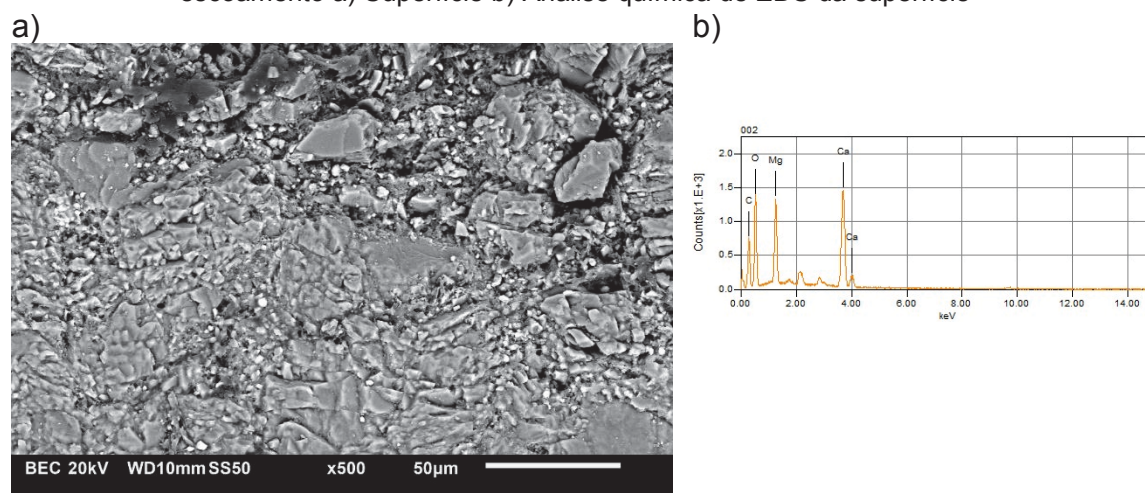
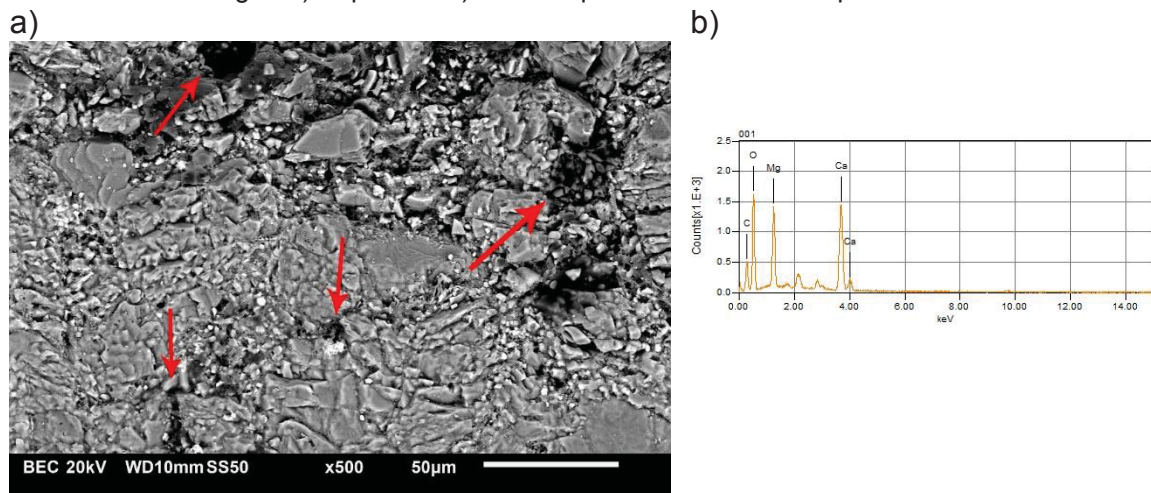


FIGURA 52 - MEV-EDS da amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 antes após escoamento com água a) Superfície b) Análise química de EDS da superfície



Ao analisar a FIGURA 51, nota-se que a amostra é basicamente composta por minerais com Ca e Mg. A FIGURA 52b mostra que após o escoamento apenas com água, não houve nenhuma alteração na composição química. Porém, após a passagem de água, houve erosão de grãos na superfície. Essa erosão é apontada por setas na FIGURA 52a. Sendo assim, pode-se afirmar que a erosão de minerais, se manteve presente no escoamento com a utilização de outra amostra. Além disso, não foi identificada nenhuma alteração na composição química da amostra.

FIGURA 53 - MEV-EDS da amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 antes após escoamento solução 1 a) Superfície b) Análise química de EDS da superfície

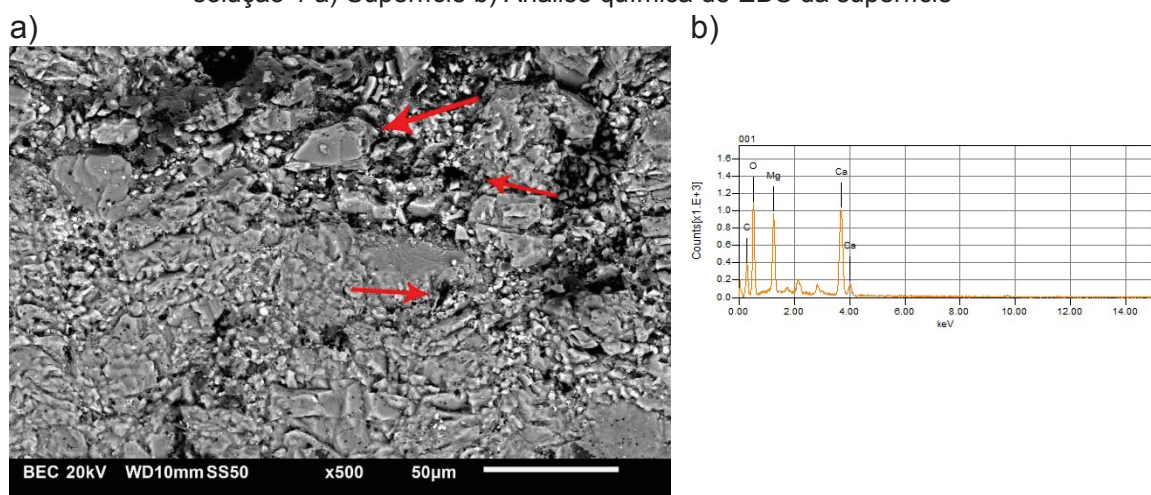
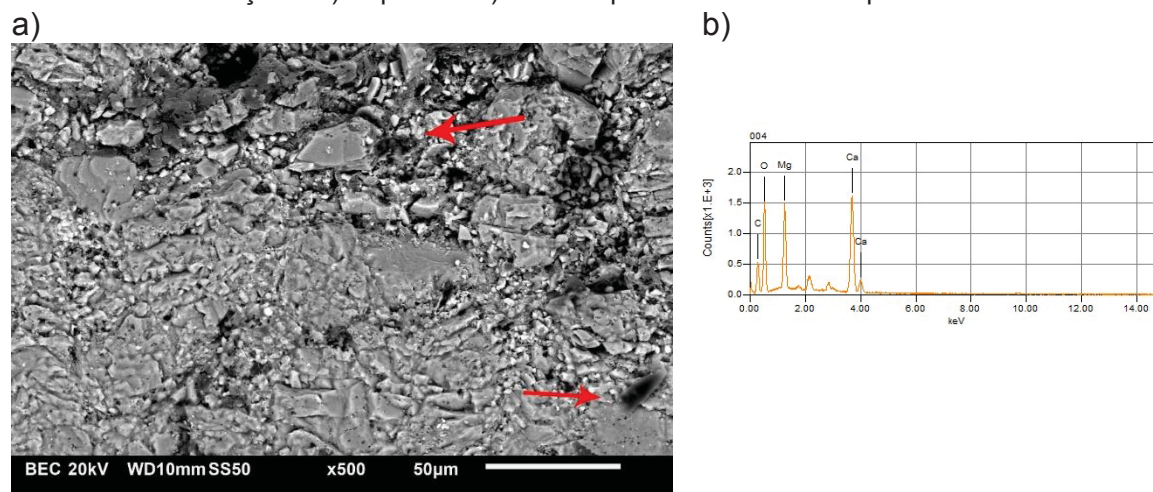


FIGURA 54 - MEV-EDS da amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 antes após escoamento solução 2 a) Superfície b) Análise química de EDS da superfície



Após a reação com a solução 1, nota-se que houve dissolução na superfície do grão apontado pela seta superior na FIGURA 53. Além disso, a migração de grãos continuou em ambas as reações.

A dissolução ocorreu neste ensaio, pois a dissolução do  $\text{CO}_2$  na água resulta em ácido carbônico, o qual é reativo com os minerais presentes na amostra. As análises de EDS demonstraram que não houve alterações químicas significantes que pudessem ser identificadas pela análise em nenhuma das análises. Ao comparar as reações com a Amostra TP3 C- Base e a amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280, nota-se que as reações com a amostra TP3 C- Base resultaram em maiores alterações visíveis tanto nas imagens da superfície quanto na análise de EDS.

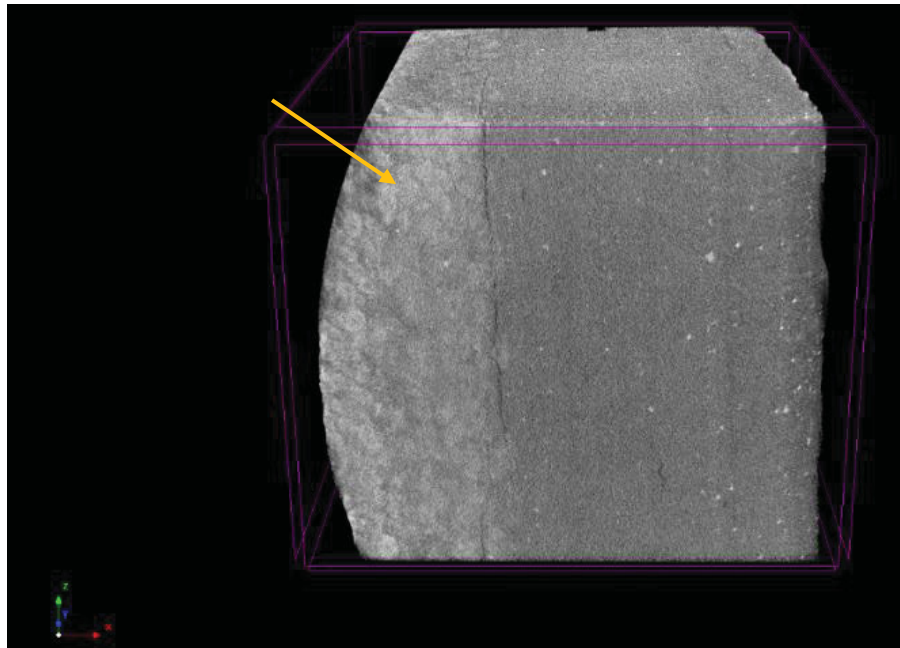
#### 4.2.3. Microtomografia computadorizada de raios X

Após os procedimentos pré-experimentais com a amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280, esta foi submetida à microtomografia computadorizada de raios X em alta resolução.

As fatias foram reconstruídas e empilhadas para a construção do objeto 3D. A imagem em 3D da amostra segue na FIGURA 55.



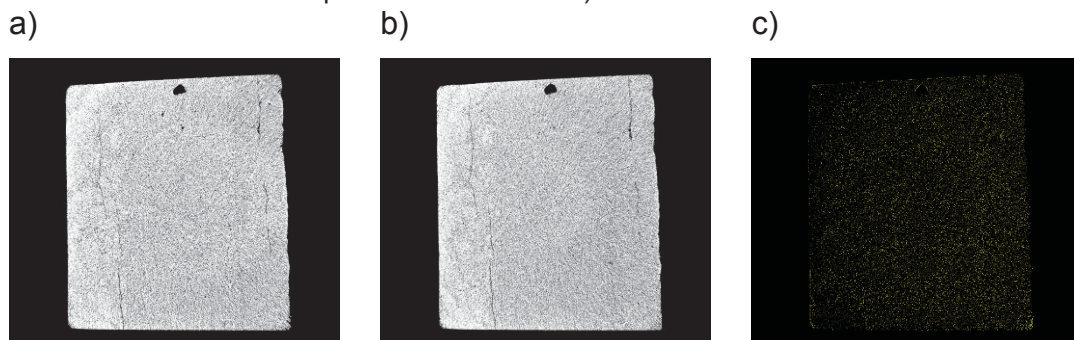
FIGURA 55 - Representação em 3D da amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280



É possível verificar fraturas na amostra, bem como elementos mais densos além das fases esferulíticas da amostra apontado por seta. Os esferulitos carbonáticos estão presentes em diversas formações da Bacia de Campos. O processo de formação dessas estruturas é descrito por Chafetz *et al.* (2018).

Após a primeira aquisição, a amostra foi submetida ao fluxo com água deionizada, em seguida foi submetida ao escoamento reativo com a solução 1, e então, com a solução 2. Ao final de cada escoamento, a amostra então passou por micro-CT conforme figuras a seguir.

FIGURA 56 - Evolução da amostra após o com água. a) fatia antes do escoamento b) fatia depois do escoamento c) Zonas dissolvidas



Giro no eixo xy: 0,037°

FIGURA 57 - Evolução da amostra após o com solução 1. a) fatia antes do escoamento b) fatia depois do escoamento c) Zonas dissolvidas

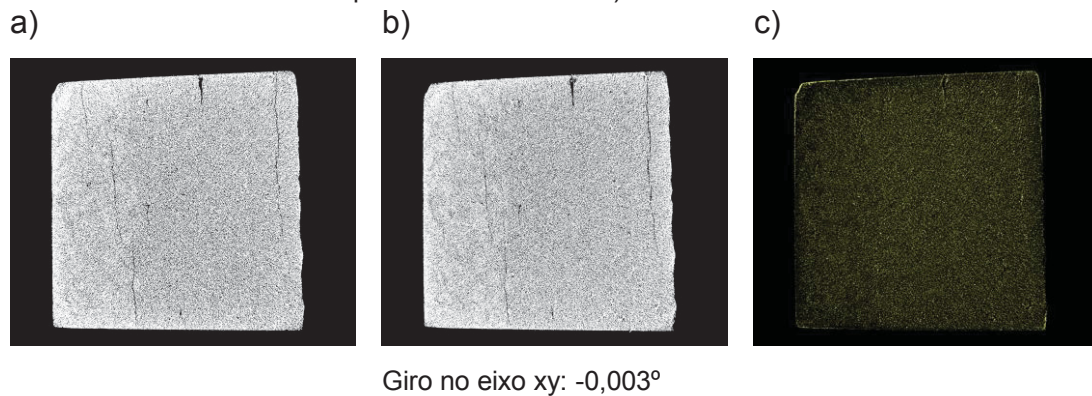
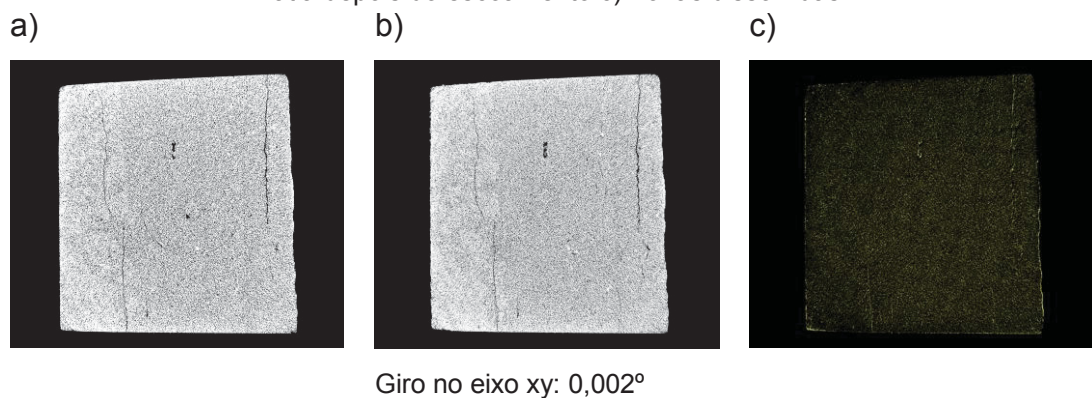
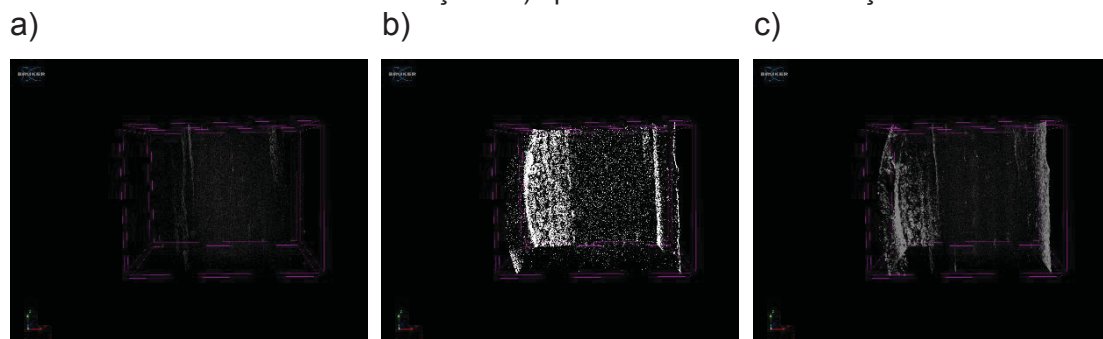


FIGURA 58 - Evolução da amostra após o com solução 2. a) fatia antes do escoamento b) fatia depois do escoamento c) Zonas dissolvidas



Após a identificação das áreas dissolvidas nas fatias tomográficas, foi possível empilhá-las para a construção em 3D das zonas dissolvidas na amostra após cada reação, conforme a FIGURA 59.

FIGURA 59 - Zonas dissolvidas plotadas em 3D a) após escoamento de água b) após escoamento com solução 1 c) após escoamento com solução 2



Através das figuras anteriores, nota-se que durante o primeiro escoamento, a migração de grãos o que gerou alterações nos poros da

amostra, com destaque para as falhas existentes na mesma. Já para a reação com a solução 1, houve dissolução principalmente na superfície lateral da amostra, possivelmente devido ao mesmo motivo da dissolução na superfície da amostra nos ensaios com a Amostra TP3 C- Base, o espaço entre a amostra e o porta amostra do reator serviu de caminho preferencial para o fluxo. Além disso, houve dissolução nos poros menores da amostra. Já a reação com a solução 2, promoveu a dissolução tanto nos poros menores quanto nas falhas principais da amostra, porém essas alterações não foram tão intensas quanto as verificadas após o escoamento com a solução 1.

É importante destacar que as reações foram realizadas apenas por 8 horas em todas as reações, seja com a Amostra TP3 C- Base ou com a amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280. Sendo assim, não houve tempo de exposição ao escoamento reativo o suficiente para a formação de *wormholes* ou visualização de um perfil de dissolução mais nítido por imagens.

Além disso, a partir das fatias tomográficas foram realizados cálculos de volume da amostra, conforme TABELA 21.

TABELA 21. Volume do objeto excluindo-se os poros da amostra entre os ensaios

Reação	Volume do objeto (mm <sup>3</sup> )	Variação (%)
Antes dos ensaios	2741,06	
Água	2740,18	-0,03
Solução 1	2732,78	-7,40
Solução 2	2732,57	-0,21

Após as reações variando o fluido injetado, nota-se que após a reação com água, o volume da amostra teve uma queda de 0,03% em seu volume, já para a reação com a solução 1, houve uma redução de 7,40% no volume do objeto e por fim, para a reação com a solução 2, houve redução de 0,21% no volume de rocha.

Esses resultados podem significar que após o escoamento com água tipo 1, houve pouca dissolução ou migração de grãos. Já para a reação com a solução 1, a dissolução de minerais predominou na reação. Após o escoamento com a solução 2, nota-se uma menor redução do volume quando comparado a reação anterior. Ao comparar o resultado obtido com os resultados de imagens anteriores, nota-se que houve dissolução de minerais na amostra, e ao mesmo



tempo, houve forte influência dos fenômenos de precipitação fazendo com que a redução no volume de rocha seja menor que a anterior.

Além disso, foram realizados cálculos da porosidade aberta, fechada e total.

TABELA 22. Cálculo de porosidades aberta e fechada entre os ensaios

<b>Reação</b>	<b>Porosidade aberta (%)</b>	<b>Variação (%)</b>	<b>Porosidade fechada (%)</b>	<b>Variação (%)</b>
Antes dos ensaios	19,73		0,28	
Água	19,60	-0,13	0,25	-0,02
Solução 1	19,82	0,22	0,19	-0,06
Solução 2	19,85	0,04	0,21	0,03

TABELA 23. Cálculo da porosidade total amostra entre os ensaios

<b>Reação</b>	<b>Porosidade total (%)</b>	<b>Variação (%)</b>
Antes dos ensaios	19,95	
Água	19,80	-0,15
Solução 1	19,97	0,17
Solução 2	20,02	0,06

Nota-se que após o escoamento, a porosidade aberta teve uma redução de 0,13%, a porosidade fechada teve uma redução de 0,02% e a porosidade total teve um decréscimo de 0,15%. Já após o escoamento com a solução 1, houve um aumento de 0,22% na porosidade aberta, uma redução de 0,06% na porosidade fechada e um aumento total de 0,17% na porosidade total. Em seguida, analisaram-se as alterações após o escoamento da solução 2 e foi encontrado um aumento de 0,04% na porosidade aberta, um aumento de 0,03% na porosidade fechada e um aumento total de 0,06% na porosidade total.

A redução nas porosidades aberta e fechada após o escoamento com água, aponta a migração de minerais, que possivelmente se desprenderam, abrindo poros e se depositaram em poros que estavam conectados, fechando estes. Já após o escoamento com a solução 1, destaca-se o aumento na porosidade aberta, e redução na porosidade fechada, e um aumento na porosidade total. Isso significa que a dissolução de minerais predominou na reação, abrindo poros que não estavam conectados e agindo na porosidade que já estava aberta.

Após o escoamento com a solução 2, nota-se que houve aumento tanto na porosidade aberta, quanto na fechada. Isso pode indicar que houve

precipitação em alguns poros, fechando-os e ao mesmo tempo, dissolução em poros que estavam fechados, abrindo-os. Sendo assim, a precipitação se faz mais presente na reação com a solução 2.

Ao comparar com as reações com a Amostra TP3 C- Base, nota-se que sob as mesmas condições, variando apenas a amostra, nota-se que a variação nas porosidades com a Amostra TP3 C- Base foram mais intensas. Para a reação com a solução 1, nota-se que nas duas amostras houve aumento das porosidades aberta e fechada. Já para a reação com a solução 2, de alta salinidade, nota-se que houve para a Amostra TP3 C- Base, houve aumento da porosidade aberta e diminuição da fechada, já para a amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280, houve aumento da aberta e também aumento da porosidade fechada. Sendo assim, pode-se dizer que para a Amostra TP3 C- Base, os fenômenos de dissolução de fizeram mais presentes quando comparado a reação com a amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280.

Em seguida, foram realizados os cálculos de conectividade, e grau de anisotropia.

TABELA 24. Valores de conectividade de poros entre as reações

Reação	Conectividade	Variação (%)
Antes	31924538	
Água	32560469	1,99
Solução 1	33805165	3,82
Solução 2	34429138	1,85

TABELA 25. Valores de Grau de anisotropia de poros entre as reações

Reação	Grau de anisotropia	Variação (%)
Antes	0,20	
Água	0,19	-2,89
Solução 1	0,18	-9,69
Solução 2	0,18	1,19

Ao analisar os valores de conectividade antes e após as reações, nota-se que em todos os casos, os valores de conectividade são positivos, sendo assim, como discutido anteriormente, o número de poros conectados predomina sobre o número de poros isolados.

Após as reações, nota-se que o valor relacionado à conectividade aumentou 1,99% após a reação com água. Já após a reação com a solução 1, a conectividade aumentou 3,82% e para a solução 2, a conectividade aumentou

1,85%. Sendo assim, em todos os casos houve incremento na conectividade entre os poros da amostra.

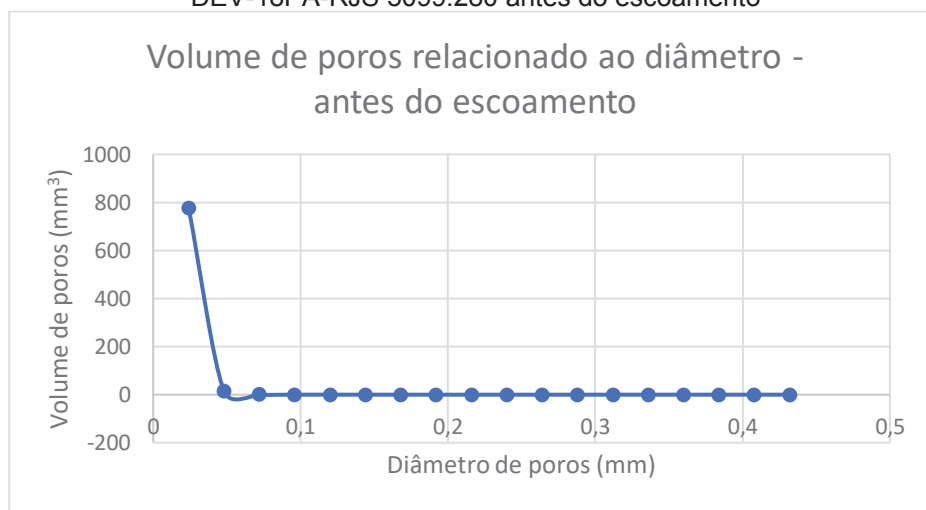
Já para o grau de anisotropia da amostra, nota-se que após o escoamento apenas de água, o grau de anisotropia, teve uma redução de 2,89%. Já para a reação com a solução 1, a redução foi de 9,69%. Ao contrário das demais reações, com a solução 2, o grau de anisotropia teve um acréscimo de 1,19%. Como discutido anteriormente, a redução do grau de anisotropia indica o favorecimento de caminhos preferenciais. A maior redução foi durante o escoamento com a solução 1 possivelmente devido à migração de grãos e dissolução de minerais. Já com a solução 2, o escoamento não favoreceu a formação de caminhos preferenciais.

Ao comparar o valor inicial do grau de anisotropia das amostras analisadas, nota-se que a Amostra TP3 C- Base, tem um grau de anisotropia maior que o da amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 ao mesmo tempo que a Amostra TP3 C- Base tem poros maiores que a amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280. Os resultados condizem com os encontrados nas análises de Gu *et al.* (2015), o qual discute que poros de maiores dimensões tendem a ser mais anisotrópicos que poros menores, consequentemente, a amostra com poros de maiores diâmetros tende a ter um maior grau de anisotropia.

#### 4.2.3.1. Variação no diâmetro dos poros

Também foram realizados cálculos relacionados ao diâmetro de poros conforme a seguir.

FIGURA 60- Distribuição do volume poroso em relação ao diâmetro de poros – Amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 antes do escoamento

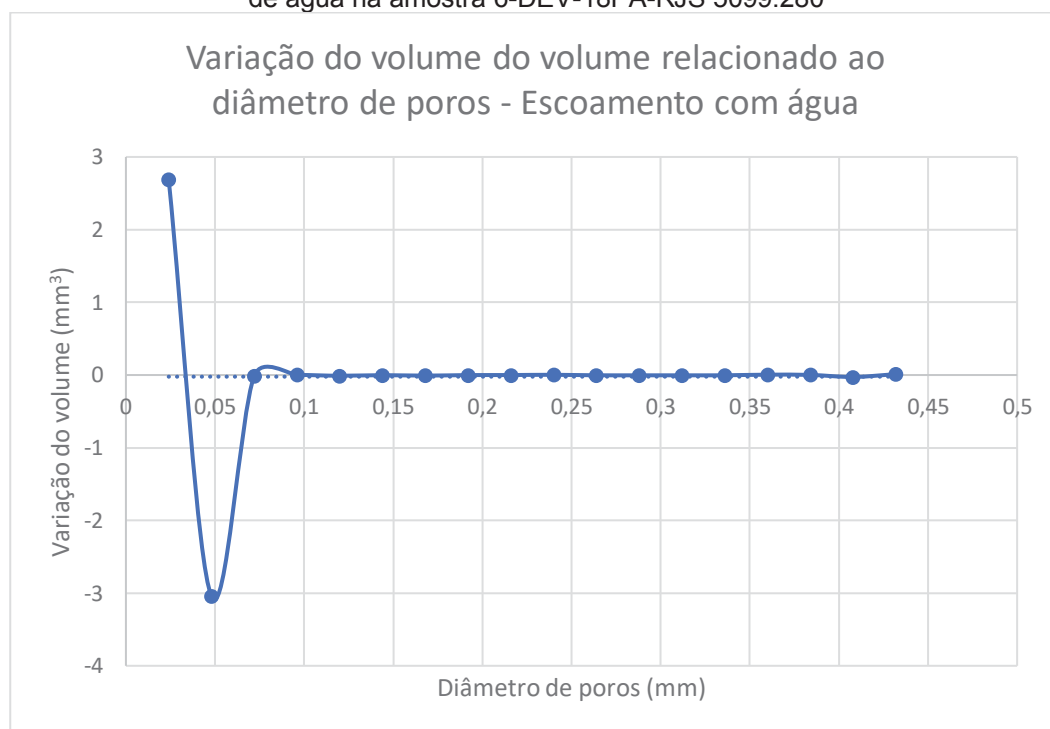


Nota-se que o volume majoritário na amostra, corresponde a poros menores que 0,5 mm de diâmetro. Além disso, existem poros de até 0,43 mm de diâmetro, porém em menor quantidade.

Percebe-se a Amostra TP3 C- Base, que ainda não passou por diagênese, possui poros maiores de até 2,3 mm de diâmetro. De acordo com Schön (2015), a compactação em rochas sedimentares causa o decréscimo da porosidade em função da profundidade.

Após os escoamentos com fluidos, foram verificadas as alterações causadas nos volumes de poros correspondentes conforme figuras a seguir.

FIGURA 61 - Variação do volume poroso em relação ao diâmetro de poros após escoamento de água na amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280

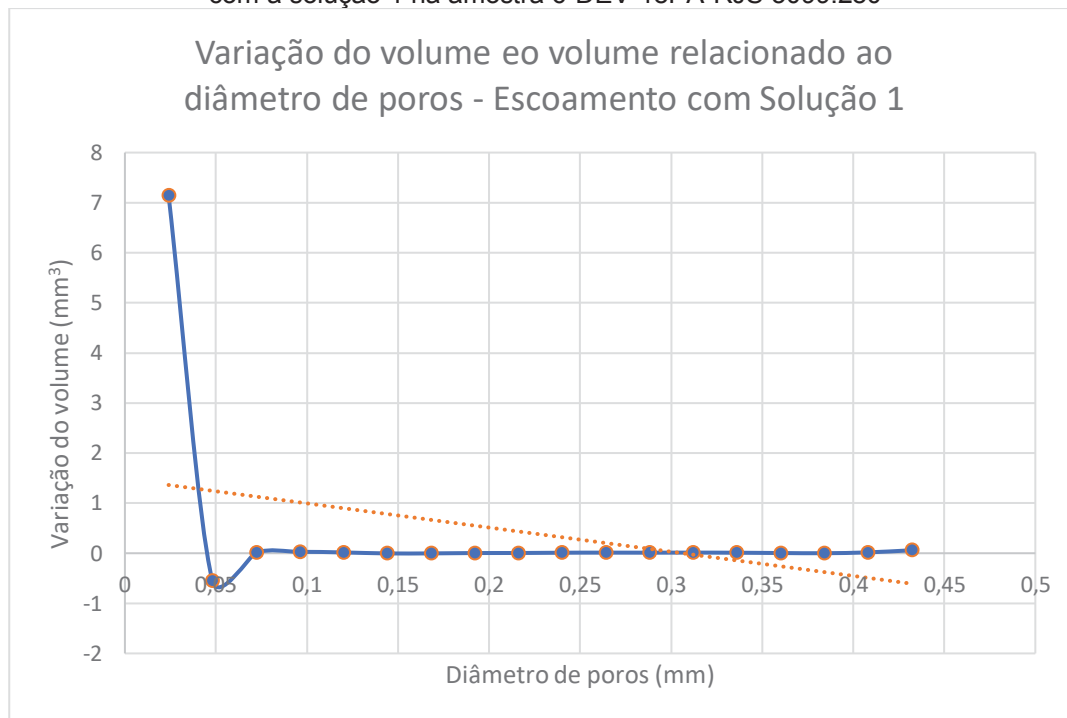


Nota-se que após o escoamento com água, houve uma queda de 3 mm<sup>3</sup> no volume de poros de 0,05 mm e aumento de quase 3 mm<sup>3</sup> no volume de poros menores que 0,05 mm. Isso pode indicar a migração de pequenos grãos que se desprenderam de poros menores que 0,05 mm e se depositaram em poros com diâmetro médio de 0,05 mm.

Além disso, a linha de tendência se mantém próxima do zero em todos os diâmetros de poros. Isso pode ser afirmado ao comparar o resultado da análise da geometria de poros com os resultados de análise de fluido por ICP-OES e MEV anteriores. No ICP-OES nota-se baixa dissolução de cátions de

Ca e Mg, já na análise das imagens por MEV, percebe-se que houve migração de grãos na superfície da amostra.

FIGURA 62 - Variação do volume poroso em relação ao número de poros após o escoamento com a solução 1 na amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280

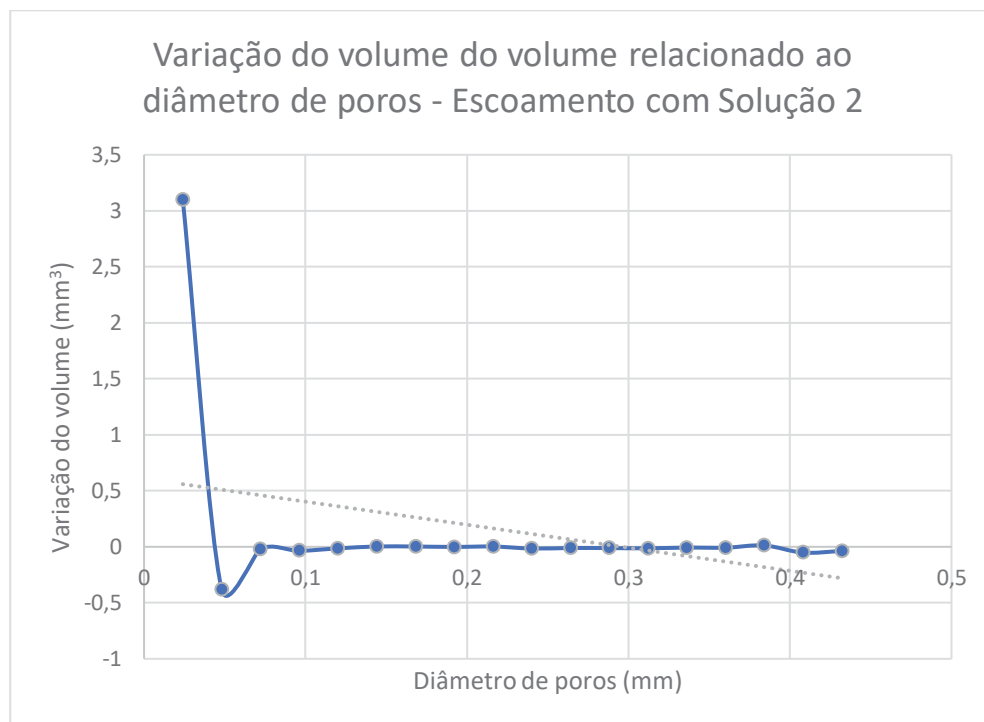


Ao analisar a FIGURA 62, nota-se que os poros mais afetados pelo escoamento reativo, foram os poros menores que 0,05 mm de diâmetro, os quais tiveram uma variação de volume acima de 7 mm<sup>3</sup>. Também houve queda no volume de poros com diâmetro médio de 0,05 mm, os quais tiveram uma redução de aproximadamente 0,05 mm<sup>3</sup>.

Além disso, a linha de tendência indica maior aumento de volume em poros menores quando comparado a poros maiores. Isso indica que os fenômenos de dissolução predominaram na reação, atuando principalmente nos poros menores. Isso é confirmado ao analisar os resultados de ICP-OES onde foram identificadas maior concentração de íons de Ca<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> ao final da reação, entre todas as reações com a amostra analisada.

Além disso, foram realizadas análises de alteração em diâmetro de poros após a reação com fluido de alta salinidade (FIGURA 63).

FIGURA 63 - Variação do volume poroso em relação ao diâmetro de poros após escoamento com a solução 2 na amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280



Ao final da reação com a solução 2, nota-se que assim como na reação anterior, as maiores alterações ocorreram nos menores poros. Poros com diâmetro menor que 0,05 mm tiveram um aumento de pouco mais de 3 mm<sup>3</sup> de volume poroso. Além disso, poros com diâmetro médio de 0,05 mm, tiveram redução de aproximadamente 0,5 mm<sup>3</sup>. Nota-se que assim como na reação anterior, a tendência é a alteração em poros menores quando comparado a poros maiores.

Ao comparar a análise de diâmetro de poros entre as amostras analisadas, nota-se que a Amostra TP3 C- Base, sem diagênese com poros maiores, sofreu alterações principalmente em poros de maiores diâmetros. Já na amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280, amostra com diagênese, as alterações se concentraram majoritariamente nos poros menores.

Como discutido anteriormente, na Amostra TP3 C- Base, os poros maiores estavam interconectados servindo de caminhos preferenciais, sendo assim, as maiores alterações se concentraram nestes. Esse não é o caso da amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280, cujos os poros maiores encontram-se afastados um do outro não servindo como caminhos preferenciais para o fluxo reativo.

#### 4.2.4. Análises de DRX

Foram realizadas análises de DRX para a amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 antes e após o escoamento com o objetivo de verificar possíveis alterações na composição química da amostra. Os resultados seguem nas figuras 64 e 65 abaixo.

FIGURA 64. Difratograma da amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 antes dos ensaios

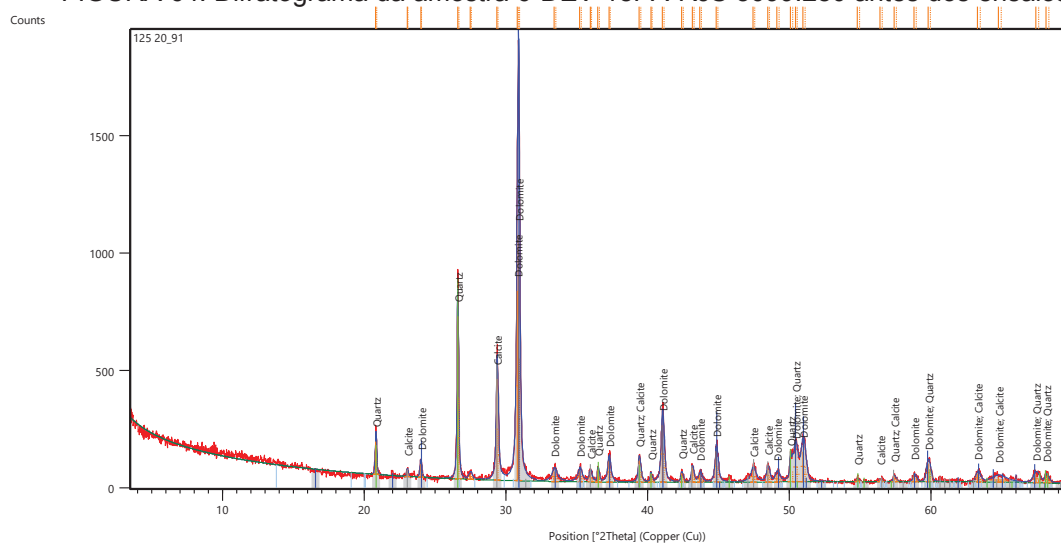
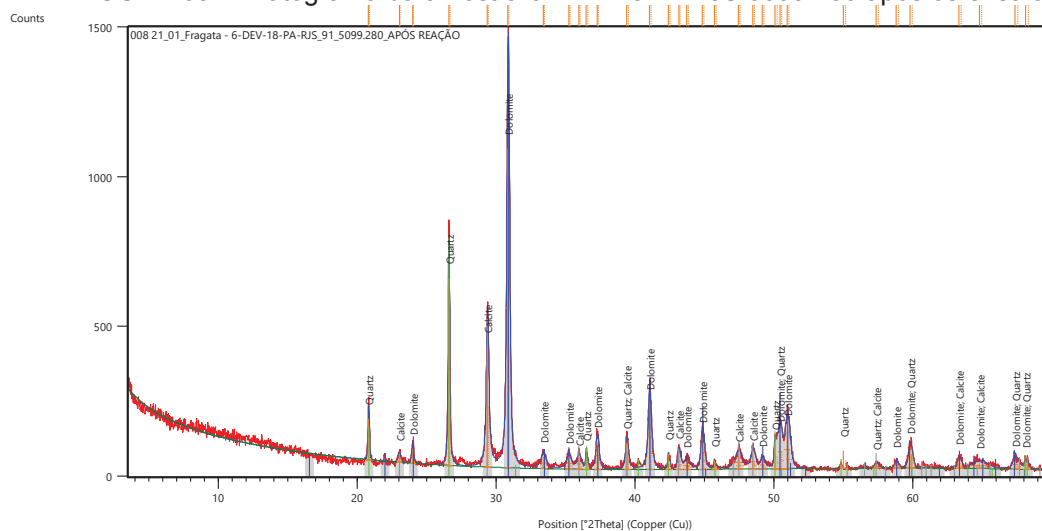


FIGURA 65. Difratograma da amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 após os ensaios



Verifica-se que não identificadas alterações significativas na composição da amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 que continuou sendo dolomita, calcita e quartzo mesmo após os ensaios de escoamento reativo. Além disso, não foram identificadas precipitações de argilominerais na amostra.



## 5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível verificar que as alterações na Amostra TP3 C- Base foram maiores que quando comparado a amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280. A amostra TP3 C- Base ainda não passou pelo processo de compactação e de cimentação, sendo assim, os minerais não estão tão consolidados na amostra quando comparado com a amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280, amostra com diagênese.

Os ensaios de variação de pressão realizados com a amostra TP3 C Base demonstrou que a pressão é um fator determinante nos fenômenos de precipitação e dissolução. Identificou-se que o aumento da pressão até 25 bar, favoreceu os fenômenos de dissolução, porém ao realizar o escoamento a 50 bar, os fenômenos de precipitação podem ter dominado durante o processo de despressurização do reator. Nos ensaios com a Amostra TP3 C- Base, o aumento da salinidade favoreceu o aumento da porosidade e conectividade dos poros.

O aumento da salinidade também provocou o aumento da concentração ferro no fluido ao final dos experimentos, aumentando as chances de reação entre o fluido e equipamentos metálicos.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram fundamentais para a identificação da erosão de grãos a partir do escoamento de fluido na amostra. Esta erosão de grãos é capaz de alterar o perfil de porosidade da amostra através da abertura de novos poros e também do entupimento de conexões entre poros abertos, através da deposição desses grãos. Esse fator havia sido previsto por simulações de escoamento anteriormente e foi possível visualiza-lo por imagens neste trabalho.

A amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 demonstrou ser menos reativa aos fluidos utilizados, isso se deve ao fato de que a diagênese tornou os minerais da amostra mais estáveis ao longo do processo de soterramento.

Os estudos de variação no volume relacionado ao diâmetro de poros revelaram que para a amostra TP3 C Base, a maior variação foi dada nos poros de maiores que 1 mm de diâmetro possivelmente devido a estes servirem de caminhos preferenciais. Já para a amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 as

maiores alterações foram encontradas nos poros com diâmetro menor que 0,06 mm, pois estes constituem a maior parte do volume poroso total. A amostra TP3 C base, tem poros de até 2,4 mm de diâmetro, enquanto a amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 tem poros de até 0,43 mm de diâmetro. Isso se deve ao fato de a amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280 já ter passado pelo processo de compactação e cimentação, o que reduziu a sua porosidade.

Os resultados de DRX mostraram os ensaios na amostra TP3 C base gerou dissolução da aragonita, e esta não foi identificada no difratograma após os ensaios. Já a amostra 6-DEV-18PA-RJS 5099.280, com minerais mais estáveis em decorrência da diagênese, não demonstrou alterações na composição química da amostra após os experimentos.

Os resultados obtidos neste trabalho podem servir para o desenvolvimento de modelos matemáticos que simulem o escoamento reativo em rochas carbonáticas provenientes de ambientes lacustres. Além disso, os dados contribuem para o entendimento dos fenômenos que ocorrem entre soluções reativas e rochas carbonáticas com e sem diagênese. Os resultados podem ser aplicados no entendimento de como se deu a eodiagenese do pré-sal, sob baixa temperatura e pressão, e o impacto destes fenômenos nas propriedades petrofísicas dos reservatórios. Além disso, os dados gerados fornecem indícios dos fenômenos que podem ocorrer durante nesses reservatórios quando expostos ao escoamento para fins de recuperação avançada de petróleo ou CCS.

## **6. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Nesta seção, apresentam-se sugestões para trabalhos futuros que visam contribuir para a continuidade do projeto:

- Verificar os efeitos do escoamento reativo para tempos de injeção mais longos;
- Aplicar os dados gerados neste trabalho para geração de modelos matemáticos que simulem os fenômenos de precipitação e dissolução em rochas análogas;
- Aplicação de imagens de micro-CT para a geração de malhas de simulação através de softwares adequados;
- Simular o processo de soterramento através do aumento simultâneo da temperatura e pressão para rochas sem diagênese;
- Verificar a influência da vazão de injeção nos fenômenos reacionais durante os ensaios com rochas carbonáticas;
- Estudo da taxa de dissolução da dolomita em diferentes faixas de temperatura, pressão e salinidade do fluido.

## 7. REFERÊNCIAS

- AIRO, A. **Biotic and abiotic controls on the morphological and textural development of modern microbialites at Lago Sarmiento, Chile**. Stanford University, Geological and Environmental Sciences Department. Ph.D. thesis. 123 p., 2010.
- ALVARENGA, R.S.; LACOPINI, D.; KUCHLE, J.; SCHERER, C.M.S.; GOLDBERG, K. Seismic characteristics and distribution of hydrothermal vent complexes in the Cretaceous offshore rift section of the Campos Basin, offshore Brazil. **Marine and Petroleum Geology**. v. 74, p. 12–25, 2016.
- ARAUJO, T. P.; LEITE, M. G. P. Flow simulation with reactive transport applied to carbonate rock. **Diagenesis Marine and Petroleum Geology** v. 88 p. 94–106, 2017.
- ARIF, M.; LEBEDEV, M.; BARIFCANI, A.; IGLAUER, S. CO<sub>2</sub> storage in carbonates: Wettability of calcite. **International Journal of Greenhouse Gas Control** v. 62 p. 113–121, 2017.
- BAI, G. More attention recommended for global deep reservoirs. **Oil & Gas Journal**, Beijing, V. 111, p. 78-85, 2013.
- BLACH, T.; RADLINSKI, A. P.; EDWARDS, D. D.; BOREHAM, C. J.; GILBERT, E. P. Pore anisotropy in unconventional hydrocarbon source rocks: A small-angle neutron scattering (SANS) study on the Arthur Creek Formation, Georgina Basin, Australia. **International Journal of Coal Geology** v. 225 p. 103495, 2020.
- BRUKER. **Manual for Bruker-microCT CT-Analyser** v. 1.13 139 p., 2013.
- BRUKER. **Image registration in DataViewer, A brief user guide**. v. 1.5.1.2 2014.
- BLUNT, M.; FAYERS, F. J.; ORR, F. M. J. Carbon dioxide in enhanced oil recovery. **Energy Convers. Mgmt** v. 34, p. 1197-1204, 1993.
- BOGGS, S. JR. **Petrology of Sedimentary Rocks**. Cambridge University Press, 2009. 600p.
- BOYD, A.; SOUZA, A.; CARNEIRO, G.; MACHADO, V.; TREVIAN, W.; SANTOS, B.; NETTO, P.; BAGUEIRA, R.; POLINKSI, R.; BERTOLINI, A. Presalt Carbonate evaluation for Santos Basin, Offshore Brazil. **Petrophysics**, v. 56, p. 577–591, 2015.
- CAMPOS, H.; SOTO, D.; STEFFEN, W.; PARRA, O.; AGUERO, G.; ZÚÑIGA, L. Limnological studies of Sarmiento Lake (Chile): a subsaline lake from Chilean Patagonian. **Archiv fuer Hydrobiologie**, p. 217-234, 1994.

CAO, P.; KARPYN, Z. T.; LI, L. The role of host rock properties in determining potential CO<sub>2</sub> migration pathways. **International Journal of Greenhouse Gas Control** v. 45 p. 18–26, 2016.

CHAFETZ, H.; BARTH, J.; COOK, M.; GUO, X.; ZHOU, J. Origins of carbonate spherulites: Implications for Brazilian Aptian pre-salt reservoir. **Sedimentary Geology** v. 365 p. 21-33, 2018.

CHEN, Y.; SARI, A.; XIE, Q.; SAEEDI, A. Insights into the wettability alteration of CO<sub>2</sub>-assisted EOR in carbonate reservoirs. **Journal of Molecular Liquids** v. 279 p. 420–426, 2019.

COSTA, I. V. L. **Análise do potencial técnico do sequestro geológico de CO<sub>2</sub> no setor petróleo no Brasil**. Dissertação de mestrado. COPPE, Universidade federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 2009.

CUI, G.; ZHANG, L.; TAN, C.; REN, S.; ZHUANG, Y.; ENECHUKWU, C. Injection of supercritical CO<sub>2</sub> for geothermal exploitation from sandstone and carbonate reservoirs: CO<sub>2</sub>–water–rock interactions and their effects. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization** v. 20 p. 113–128, 2017.

DAUT, J. A. B. **Caracterização Estática de Reservatórios Siliciclásticos: Integração da Sedimentologia e Estratigrafia com Técnicas de Geoestatística**. Dissertação de Mestrado. Instituto de geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2007.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. – Porto Alegre: **EDIPUCRS**, 2007.

DRUCKENMILLER, M. L.; MAROTO-VALER, M. M. Carbon sequestration using brine of adjusted pH to form mineral carbonates. **Fuel Processing Technology** v. 86 p. 1599– 1614, 2005.

DUPRAZ, C.; REID, R. P.; BRAISSANT, O. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. **Earth-Science Reviews**, v. 96, p. 141–162, 2009.

EGERMANN, P.; BEKRI, S.; VIZIKA, O. An integrated approach to assess the petrophysical properties of rocks altered by rock/fluid interactions (CO<sub>2</sub> injection). **International Symposium of the Society of Core Analysts** held in Toronto, Canada, 2005.

FARIAS, F.; SZATMARI, P.; BAHNIUK, A.; FRANÇA, A. B. Evaporitic carbonates in the pre-salt of Santos Basin – Genesis and tectonic implications. **Marine and Petroleum Geology** v.105 p.251–272, 2019.

FELDKAMP L.A.; DAVIS L.C.; KRESS, J.W.; Practical cone-beam algorithm. **Journal. Opt. Soc. Am.** 1 v. 6 p. 612-619, 1984.

FREITAS, R. D. G. F. **Dissolution of carbonate rocks in high pressure co2/brine systems: effects on porosity and permeability**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 2017.

GAMBOA, L.; FERRAZ, A.; BAPTISTA, R.; NETO, E. V. S. Geotectonic Controls on CO<sub>2</sub> Formation and Distribution Processes in the Brazilian Pre-Salt Basins. **Geosciences**, v. 9, p. 252, 2019.

GARCIA, R. M.; ZARZA, A. M.; PEREZ, A. M.; RITZRAU, A.S.; LUDWIG, T. Relationships between colour and diagenesis in the aragonite-calcite speleothems in Basajaún Etxea cave, Spain. **Sedimentary Geology** v. 312 p. 63–75, 2014.

GU, X.; COLE, D.R.; ROTHER, G.; MILDNER, D.F.R.; BRANTLEY, S.L.; Pores in Marcellus shale: a neutron scattering and FIB-SEM Study. **Energy & Fuels** v. 29, p. 1295-1308, 2015.

HAO, Y.; SMITH, M. M.; CARROLL, S. A. Multiscale modeling of CO<sub>2</sub>-induced carbonate dissolution: From core to meter scale. **International Journal of Greenhouse Gas Control** v. 88 p. 272–289, 2019.

HARRIGAN, T. P.; MANN, R. W. Characterization of microstructural anisotropy in orthotropic materials using a second rank tensor. **Journal of materials science**, v. 19, p. 761-767, 1984.

JONES, G.; XIAO, Y. Geothermal convection in the Tengiz carbonate platform, Kazakhstan: Reactive transport models of diagenesis and reservoir quality. **AAPG Bulletin**, v. 90, p. 1251–1272, 2006.

KADHIM, F.S.; SAMSURI, A.; IDRIS, A.K. Calculation of petrophysical properties for Mishrif carbonate reservoir. **AIP Conference Proceedings**, 2014.

KHATER, M.; SAEEDI, A.; MYERS, M. B.; VERRALL, M. An experimental study for carbonate reservoirs on the impact of CO<sub>2</sub>-EOR on petrophysics and oil recovery. **Fuel** v. 235 p. 1019–1038, 2019.

LIMA, B. E. M.; DE ROS, L. F. D.; Deposition, diagenetic and hydrothermal processes in the Aptian Pre-Salt lacustrine carbonate reservoirs of the northern Campos Basin, offshore Brazil. **Sedimentary Geology**. v. 383 p. 55–81, 2019.

LUQUOT, L.; GOUZE, P. Experimental determination of porosity and permeability changes induced by injection of CO<sub>2</sub> into carbonate rocks. **Chemical Geology**, v. 265, n. 1–2, p. 148–159, 2009. Elsevier B.V.

LUZ, E. G. **Monitoramento da corrosão no aço carbono SAE 1020, aço galvanizado, alumínio e cobre, considerando as condições climáticas serranas e litorâneas de Santa Catarina**. Trabalho de conclusão de curso. Centro universitário UNIFACVEST, 2018.

MANRIQUE, E.; GURFINKEL, M.; MUCI, V. Enhanced Oil Recovery Field Experiences in Carbonate Reservoirs in the United States. 25<sup>th</sup> Annual Workshop and Symposium Collaborative Project on Enhanced Oil Recovery **International Energy Agency**. Stavanger - Norway, 2004.

MAZZULO, S. J. Overview of Porosity Evolution in Carbonate Reservoirs. **Kansas Geological Society Bulletin**, v. 79, 2004.

NETO, J. M. R.; FIORI, A. P.; LOPES, A. P.; MARCHESE, C.; COELHO, C. V. P.; VASCONCELOS, E. M. G.; SILVA, G. F.; SECCHI, R. A microtomografia computadorizada de raios x integrada à petrografia no estudo tridimensional de porosidade em rochas. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 41 p. 498-508, 2011.

NICHOLS, G. **Sedimentology and stratigraphy**. – Wiley-Blackwell, 2<sup>nd</sup> ed. 419 p., 2009.

OLIVEIRA, A. D. **Análise das alterações físico-químicas decorrentes de ensaios de dissolução em rochas carbonáticas sintéticas**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, 2016.

PEARCE, J. K.; DAWSON, G. K. W.; GOLAB, A.; KNUEFING, L.; SOMMACAL, S.; RUDOLPH, V.; GOLDING, S. D. A combined geochemical and  $\mu$ CT study on the CO<sub>2</sub> reactivity of Surat Basin reservoir and cap-rock cores: Porosity changes, mineral dissolution and fines migration. **International Journal of Greenhouse Gas Control** v. 80 p. 10–24, 2019

PRUESS, K.; SPYCHER, N. ECO2N – A fluid property module for the TOUGH2 code for studies of CO<sub>2</sub> storage in saline aquifers. **Energy Conversion and Management** v. 48 p. 1761–1767, 2007.

PUDLO, D.; HENKEL, S.; REITENBACH, V.; ALBRECHT, D.; ENZMANN, F.; HEISTER, K.; PRONK, G.; GANZER, L.; GAUPP, R. The chemical dissolution and physical migration of minerals induced during CO<sub>2</sub> laboratory experiments: their relevance for reservoir quality. **Environ Earth Sci** v. 73 p. 7029–7042, 2015

REGNET, J. B.; DAVID, C.; ROBION, P.; MENENDEZ, B. Microstructures and physical properties in carbonate rocks: A comprehensive review. **Marine and Petroleum Geology** v. 103 p. 366–376, 2019.

SANTOS, T. **A transdisciplinalidade da microtomografia computadorizada**, Projeto de graduação em Engenharia nuclear – Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2015.

SELLEY, R. Elements of Petroleum Geology. **Academic Press**, 2<sup>nd</sup> Edition, 1997.

SCHÖN, J.H. Physical Properties of Rocks: Fundamentals and Principles of Petrophysics. Second edition. **Elsevier**, 2015.



SENA, C. P. S. **Análise química de produtos de incrustação de dutos de petróleo por espectrometria de fluorescência de raio X**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (PPGQ/UFRN), 2008.

SHE, M.; SHOU, J.; SHEN, A.; PAN, L.; HU, A.; HU, Y. Experimental simulation of dissolution law and porosity evolution of carbonate rock. **Petroleum exploration and development** v. 43 p. 616–625, 2016.

SINGH, K.; ANABARAONYE, B. U.; BLUNT, M. J.; CRAWSHAW, J. Partial dissolution of carbonate rock grains during reactive CO<sub>2</sub>-saturated brine injection under reservoir conditions. **Advances in Water Resources** v. 122 p. 27–36, 2018.

SOLARI, M. A.; HERVÉ, F.; ROUX, J. P. L.; AIRO, A.; SIAL, A. N. Paleoclimatic significance of lacustrine microbialites: A stable isotope case study of two lakes at Torres del Paine, southern Chile. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** v. 297 p. 70–82, 2010.

SOONG, Y.; GOODMAN, A. L.; MCCARTHY-JONES, J. R.; BALTRUS, J. P. Experimental and simulation studies on mineral trapping of CO<sub>2</sub> with brine. **Energy Conversion and Management** v. 45 p. 1845–1859, 2004.

SOUZA, G. **Microtomografia usando radiação síncrotron (sr-microct) como técnica não invasiva para identificação de estruturas externas e internas do rhodnius prolixus**. Dissertação de mestrado, Pós-graduação em Engenharia Nuclear – Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2015.

STEEL, L.; MACKAY, E.; MAROTO-VALER, M. Experimental investigation of CO<sub>2</sub>-brine-calcite interactions under reservoir conditions. **Fuel Processing Technology** v. 169 p. 122–131, 2018.

TAMIREs, A.; PIRES, M. A. P. Mathematical modeling of hot carbonated water flooding as an enhanced oil recovery technique. **International Journal of Multiphase Flow** v. 115 p. 181–195, 2019.

TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M.C.; THOMAS, R.F. **Decifrando a Terra**. Ed. Oficina de textos, 2000.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Editora interciencia LTDA, 2001.

TECHNOLOGY, P.-P. G. **Geologia do Petróleo**, 2012.

TUCKER, M. E.; WRIGHT, V. P. **Carbonate Sedimentology**. Oxford: Blackwell Science, 482 p, 1990.

VEIGA, B. A. **Injeção de CO<sub>2</sub> em rochas carbonáticas: estudo de dissolução e precipitação de carbonatos em solução aquosa sob alta**

**pressão**. Dissertação de mestrado. Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Federal do Paraná (PPGEQ-UFPR), 2017.

VOGEL, H.J., Topological characterization of porous media. **Morphology of Condensed Matter**. Springer, Berlin Heidelberg, pp. 75–92, 2002.

XIE, J.; ZHANG, K.; LI, C.; WANG, Y. Preliminary study on the CO<sub>2</sub> injectivity and storage capacity of low-permeability saline aquifers at Chenjiacun site in the Ordos Basin. **International Journal of Greenhouse Gas Control** v. 52 p. 215–230, 2016.

WANG, X.; ALVARADO V.; SWOBODA-COLBERG, N.; KASZUBA, J.P. Reactivity of dolomite in water-saturated supercritical carbon dioxide: Significance for carbon capture and storage and for enhanced oil and gas recovery. **Energy Conversion and Management** v.65 p.564–573, 2013.

WEIBING, L.; CHEN, L.; LU, Y.L.; HU, H.; LIU, L.; LIU, X.; WEI, W. Diagenesis and its impact on reservoir quality for the Chang 8 oil group tight sandstone of the Yanchang Formation (upper Triassic) in southwestern Ordos basin, China. **Journal Petroleum Exploration Production Technology**. V. 7, p. 947–959, 2017.

White, W. B. **Speleothems**. Encyclopedia of Caves, p. 1006–1017, 2019.

ZHANG, X.; WEI, B.; SHANG, J.; GAO, K.; PU, W.; XU, X.; WOOD, C.; SUN, L. Alterations of geochemical properties of a tight sandstone reservoir caused by supercritical CO<sub>2</sub>-brine-rock interactions in CO<sub>2</sub>-EOR and geosequestration. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization** v. 28 p. 408–418, 2018.